

エマルションを利用する分離および反応プロセスに関する研究

著者	佐藤 正秀
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/62973

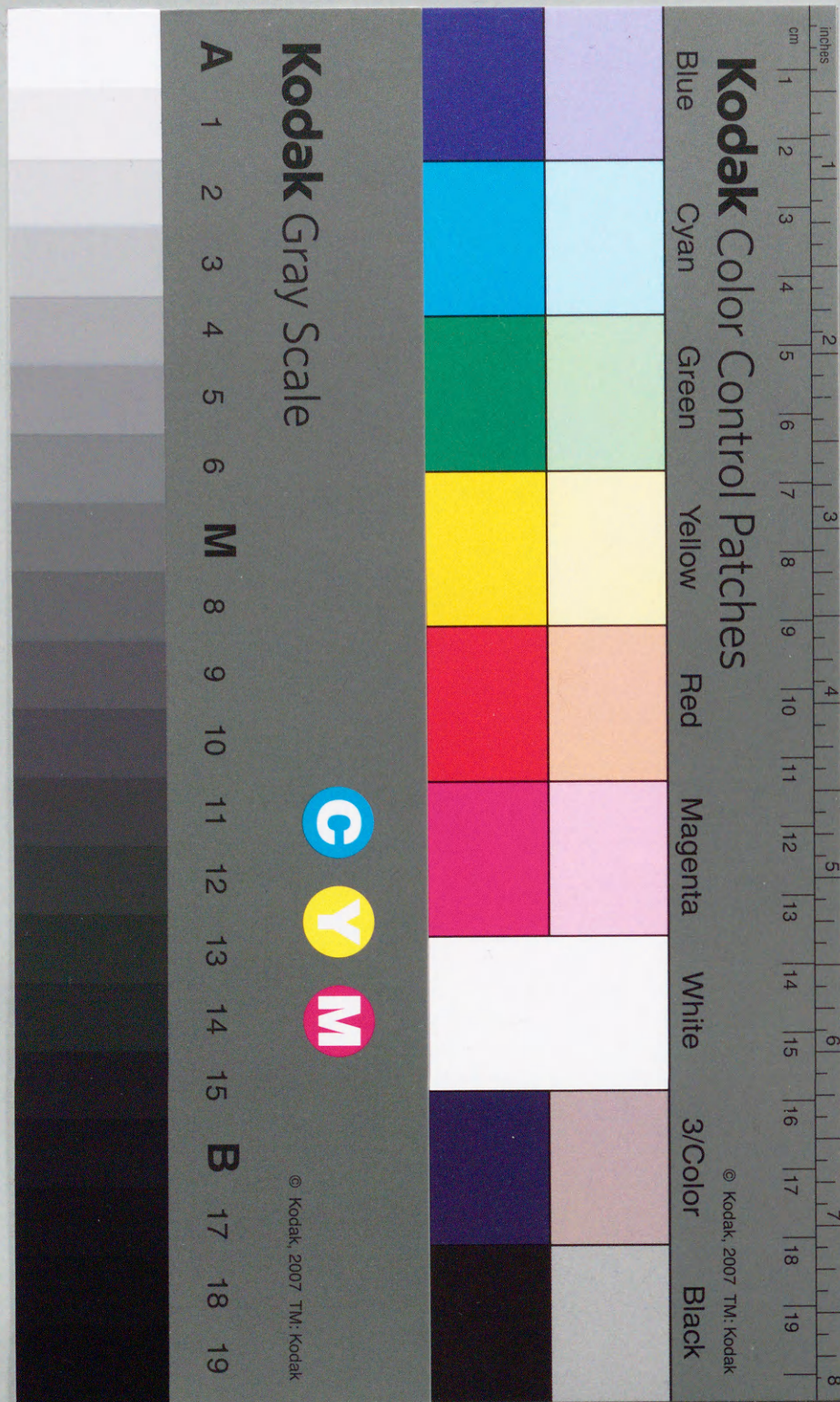
博士學位論文

論文題目 エマルションを利用する
分離および反応プロセス
に関する研究

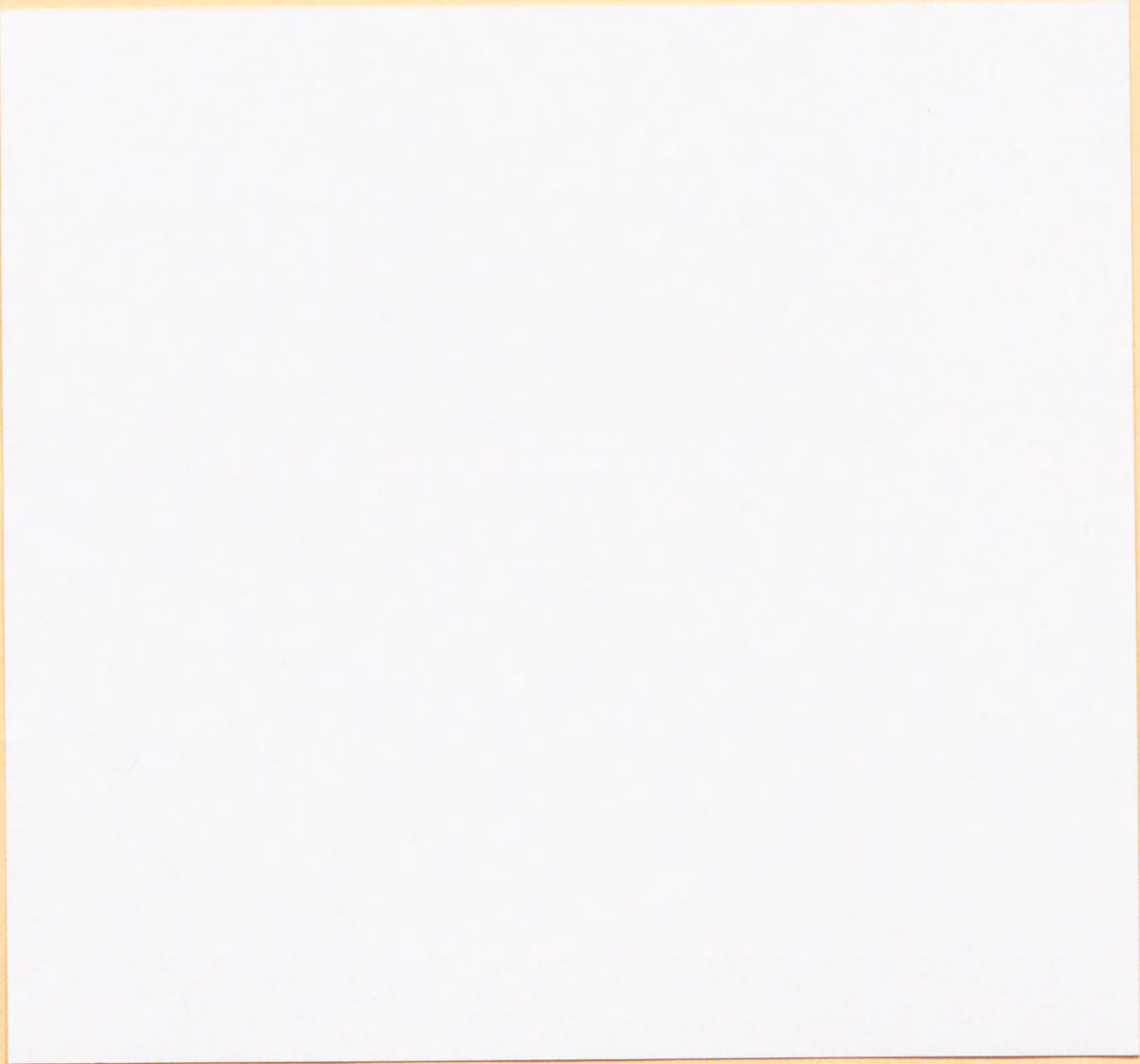
提出者 東北大学大学院工学研究科
化学工学 専攻

学籍番号 3d 62

氏名 佐藤 正秀



指 導 教 官	宝 沢 光 紀 教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○ 宝 沢 教 授 1 只 木 教 授 2 鈴 木 教 授 3 教 授 4 教 授



①
エマルションを利用する分離および反応
プロセスに関する研究

化学工学専攻 宝沢研究室 佐藤正秀

目次

第1章	緒論	1
1. 1	本研究の目的および背景	1
1. 2	既往の研究	2
1. 2. 1	カルボン酸系抽出剤による金属の抽出	2
1. 2. 2	乳化液膜法による分離、濃縮	6
1. 2. 3	W/Oエマルションの電氣的解乳化	7
1. 2. 4	W/Oマイクロエマルションを利用した超微粒子の調製	8
1. 3	本論文の概要	11
	引用文献	13
第2章	2-ブロモデカン酸によるGaの抽出機構の解析	17
2. 1	緒言	17
2. 2	実験	18
2. 2. 1	実験系	18
2. 2. 2	実験装置および実験方法	18
2. 2. 2. 1	抽出平衡	18
2. 2. 2. 2	抽出速度	18
2. 3	結果と考察	20
2. 3. 1	抽出平衡	20
2. 3. 2	抽出速度	23
2. 3. 2. 1	境膜物質移動係数の決定	23
2. 3. 2. 2	Gaの正抽出速度に及ぼすAlイオンの影響	26
2. 3. 2. 3	硫酸イオン共存下でのGaの正抽出速度に及ぼすAlイオンの影響	28
2. 3. 2. 4	Gaの正抽出速度の解析	29
2. 4	結言	35
	使用記号	36
	引用文献	38
第3章	乳化液膜法によるGaの抽出	39
3. 1	緒言	39
3. 2	実験	40
3. 2. 1	実験系	40
3. 2. 2	実験装置および実験方法	41
3. 2. 2. 1	乳化液膜法	41
3. 2. 2. 2	抽出平衡および抽出速度	42
3. 3	結果と考察	42
3. 3. 1	乳化液膜法によるGaの抽出に及ぼす外水相希釈の影響	42
3. 3. 2	Gaの分配率に及ぼす外水相希釈の影響	44
3. 3. 3	Gaの抽出速度に及ぼす外水相希釈の影響	44
3. 3. 4	乳化液膜法によるGaの抽出挙動に及ぼす外水相共存カチオンの影響	47
3. 3. 5	乳化液膜法によるGaの透過挙動の解析	48
3. 4	結言	52
	使用記号	53
	引用文献	54

第4章	交流高電圧印加によるW/Oエマルションの連続式解乳化.....	55
4.1	緒言.....	55
4.2	実験.....	56
4.2.1	実験系.....	56
4.2.2	実験装置および実験方法.....	56
4.3	結果と考察.....	59
4.3.1	解乳化効率に及ぼす攪拌の影響.....	59
4.3.2	円筒型電極の設置による解乳化効率の変化.....	61
4.3.3	平板型電極の設置による解乳化効率の変化.....	64
4.4	結言.....	68
使用記号	69
引用文献	70
第5章	W/Oマイクロエマルションを反応場とするアルコキシド法による TiO ₂ 超微粒子の調製.....	71
5.1	緒言.....	71
5.2	実験.....	72
5.2.1	試薬.....	72
5.2.2	実験方法.....	72
5.2.2.1	W/Oマイクロエマルションの相安定性の判定.....	72
5.2.2.2	TiO ₂ 微粒子の調製.....	72
5.2.3	粒径分布の測定.....	73
5.3	結果および考察.....	73
5.3.1	W/Oマイクロエマルション内部水滴径の測定.....	73
5.3.2	W/Oマイクロエマルションの相安定性に及ぼす アルコールの影響.....	76
5.3.3	W/Oマイクロエマルションを利用したチタン テトラブトキシドの加水分解によるTiO ₂ 微粒子の調製.....	78
5.4	結言.....	84
Appendix 5A	W/Oマイクロエマルションへの可溶化物質の分布.....	86
使用記号	88
引用文献	89
第6章	総括.....	90
謝辞		

第1章 緒論

1.1 本研究の目的および背景

界面活性剤を含む油相と水相を機械的な攪拌操作により混合、乳化させることにより調製されるマクロエマルション（以後エマルションと略す）は、古くから化学工業あるいは食品工業の分野で広く利用されてきた。これらエマルションの形態は通常O/W型もしくはW/O型のエマルションであるが、1960年代後半になってO/W型の分散相である油粒子の内部にさらに水粒子が分散したW/O/W型複合エマルションがマイクロカプセルやリポソームと同様の機能を発現させることが可能であることが認識され、前者に関しては医薬品投与の剤形、あるいはフレーバーや特定栄養成分のカプセル化、低脂肪クリーム調製、食品の風味の調整等といったカプセルとしての応用と、外水相から油膜を経て内水相へ各種有用物質を選択的に分離、濃縮可能である液膜としての応用が検討されるに至った。

一方、ある種の界面活性剤の非極性有機溶媒溶液は自発的に水を数mol/dm³程度まで可溶化することが可能であり、界面活性剤分子の親水基が内側に疎水基が数十nmオーダーの内部水相（ウォータープール）を有するW/Oマイクロエマルションを形成する。これは各種の水溶性物質を内部水相へ可溶化することが可能であり、この機能を利用して、タンパク質、アミノ酸などの生体関連物質の分離、濃縮、酵素反応の反応場等への応用が検討されている。さらに近年になって、非常に微細な内部水相が有機相中に高度に分散している、という特質を利用して、従来は均一液相中で行われてきた、沈殿反応、還元反応、加水分解反応などによる超微粒子の調製の反応場としてW/Oマイクロエマルションを用いた研究が報告されている。

本研究では、今後発展が期待できるこれらのエマルションを利用した分離、あるいは反応プロセスのうち乳化液膜法およびW/Oマイクロエマルションを反応場として用いる超微粒子調製法を取り上げて検討を行った。

このうち、乳化液膜法に関しては、本法がすでに実用化段階に入っていることを踏まえ、湿式製錬プロセスとして黒鉛からの亜鉛製錬残渣の硫酸浸出液からのGa回収プロセスに注目し、これに乳化液膜法の適用を検討した場合に発現した諸問題について検討を行うことを目的とした。ところで、この場合、被抽出液中には目的金属イオンであるGa以外に多量の共存イオンが含まれている。そこで乳化液膜法による膜透過機構の解析を行うに当たり、これら夾雑物がGaの抽出に与える影響を検討する必要がある。そこで、キャリアーである2-ブロモデカン酸とGaの溶媒抽出平衡および抽出速度に及ぼす水相共存イオンの影響について検討を行い、得られた情報を元に上述の乳化液膜法の膜透過機構の検討を行った。また、乳化液膜法による分

離、濃縮プロセスの確立のためにはこれまで述べた抽出工程に加え、最終工程、すなわち濃縮物質をW/Oエマルション相から取り出す工程である、W/Oエマルションの解乳化工程を安定に行うことが重要である。また、乳化液膜プロセスの実用化という観点からは連続操作による解乳化に関する知見が必要である。以上の点を踏まえ、交流高電場印加によるW/Oエマルションの連続式解乳化について実験的な検討を行った。次に、W/Oマイクロエマルションを利用した超微粒子調製法に関しては、セラミックス原料、あるいは光半導体素子として注目されているTiO₂粒子調製法の一つである、チタンアルコキシドの加水分解反応によるTiO₂微粒子調製を対象とし、加水分解反応をME中の内部水相で行うことにより単分散性超微粒子を調製し、凝集を生じないような安定な超微粒子調製条件を実験的に検討し、MEの特質を生かした超微粒子調製法として、W/Oマイクロエマルション内部水相の粒径による生成TiO₂粒子の粒径制御の可能性について検討を行った。

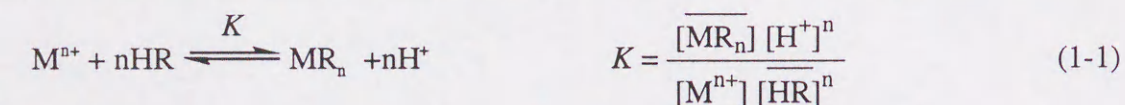
1. 2 既往の研究

1. 2. 1 カルボン酸系抽出剤による金属の抽出

有機試薬（抽出試薬）を用いた溶媒抽出による金属の分離濃縮操作は、無機化学、分析化学の分野では古くから行われてきたが、これが工業的規模で行われるようになったのは、第2次大戦後の核燃料の分離精製に始まるものとされている。その後、さまざまな工業用抽出試薬の開発により、溶媒抽出法は種々の金属の湿式製錬法へ応用されるようになった。

乳化液膜法はこの溶媒抽出法を発展させた分離濃縮技術であり(Fig.1-1)、装置体積あたりの接触界面積を非常に大きくとれ、各金属の抽出速度の差を利用した分離が容易に可能である等の特色を生かすことにより、従来の溶媒抽出法にはない新しい分離機能、例えばこれまで分離濃縮が困難とされてきた金属（希土類元素など）の高純度化が可能となる等の機能を有する。

ところで乳化液膜法による金属イオンの分離の原理は、これまでの溶媒抽出法によるそれと基本的に同一であるとみなしてよい。すなわち、いま目的金属イオンMⁿ⁺と抽出試薬HRとの間の錯形成反応、並びにその平衡定数（抽出定数）Kが、



と表せるものとする。ここで—は油相（液膜相）を示す。この抽出剤を担体（キャリアー）として用いた場合の、液膜による金属イオンMⁿ⁺の分離はFig.1-2のように示

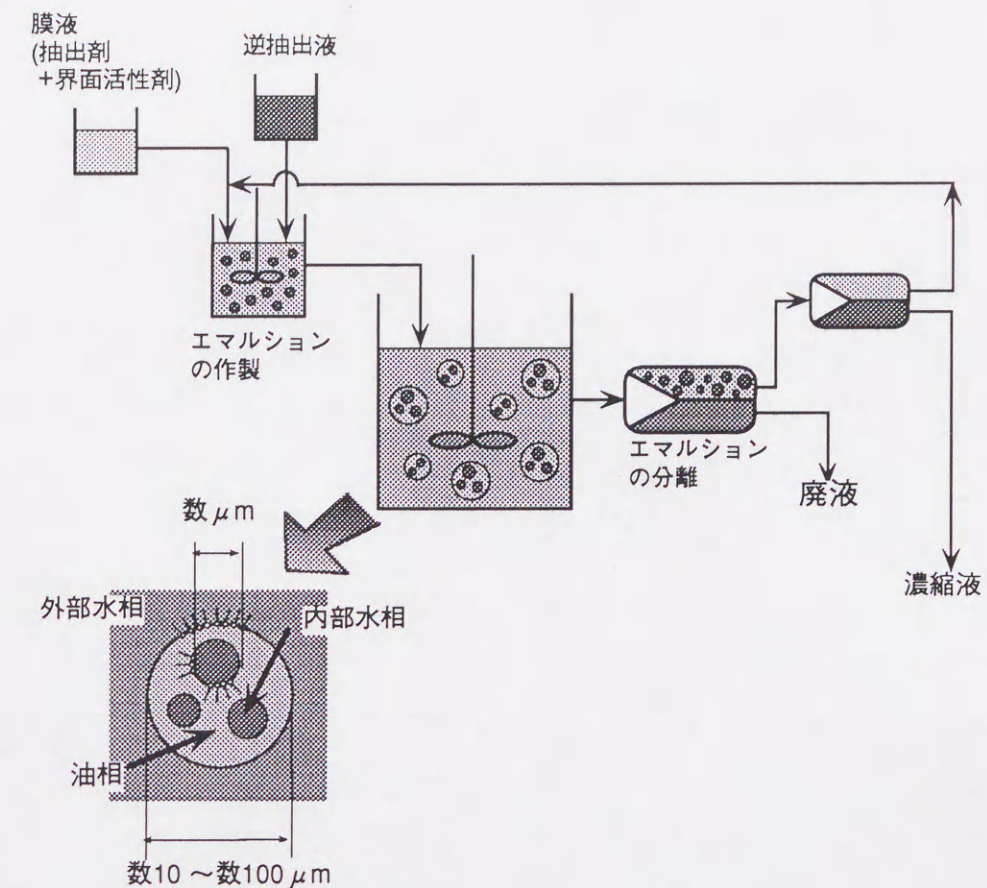


Fig. 1-1 乳化液膜法

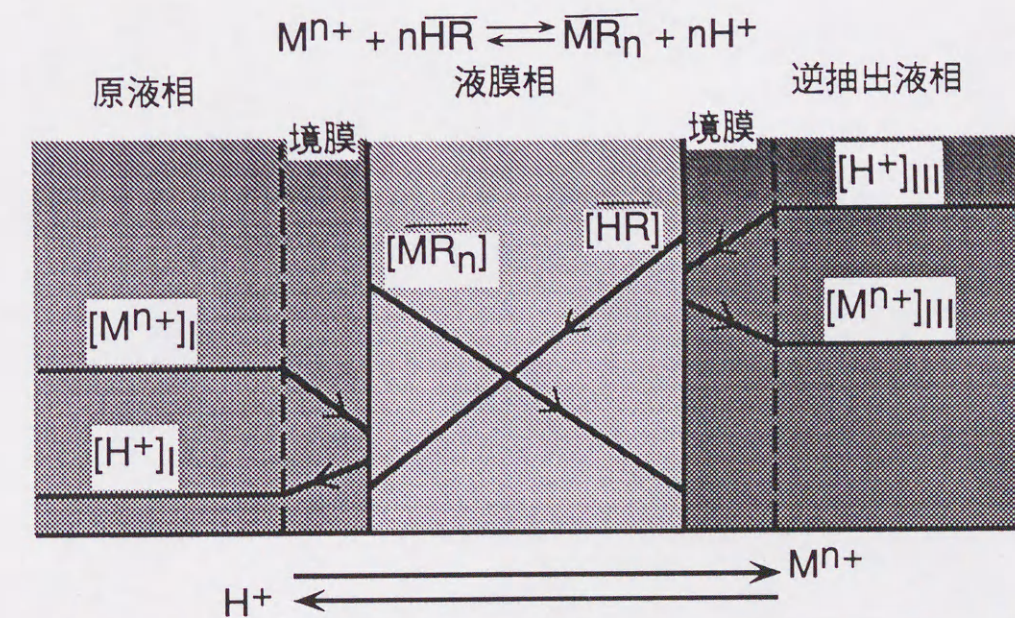


Fig. 1-2 金属イオンの膜透過機構

される。この図でわかるようにプロトンは M^{n+} と逆方向に移動しており、逆抽出液相と原液相の間のプロトン濃度差を大きくとることにより金属イオン M^{n+} の濃度勾配に逆らった輸送が可能である。

このように、金属イオンの膜透過機構の解析には、これまでの溶媒抽出法と同様に、液液界面における抽出試薬と目的金属イオンとの間の錯形成反応に関する知見、より具体的に言うと抽出試薬と金属イオンの抽出平衡並びに抽出速度についての検討が必要である。従って、1. 1で述べた乳化液膜法によるGaの分離濃縮機構の解明には、キャリアーであるカルボン酸系抽出試薬の2-ブロモデカン酸(2BDA)のGaに対する抽出特性を理解すること、並びに本研究で取り上げたような実操作で用いられるような組成の水溶液を被抽出液とした場合、共存イオンがGaの抽出に与える影響について考察する必要がある。そこで、ここではまずはじめに、カルボン酸系抽出試薬と金属イオンの間の抽出反応について、ついで金属イオンの溶媒抽出における共存物質の影響について検討した研究例を紹介する。

カルボン酸系抽出試薬による金属イオンの抽出に関する研究は、1950年代より行われてきており、またキレート系試薬(LIX等)や有機リン酸化合物(D2EHPA等)程ではないが、湿式製錬プロセスへ導入されている例もある(Versatic酸等)。この種の工業用抽出試薬の一例として、Versatic 10とNaphthenic acidを、また本研究で用いた抽出剤である2BDAの構造をFig.1-3に示す。これらのカルボン酸系試薬の抽出特性を、キレート系、有機リン酸化合物系抽出剤のそれと比較すると、

- (a): より低いpHから金属イオンの抽出が可能である。
 - (b): より高い抽出剤濃度で金属の抽出を行うことが出来る。従って油相に取り込まれる金属カルボン酸錯体濃度も高くすることが出来、ミキサーセトラーなどの回分操作では、少ない抽出操作回数で金属イオンの高濃縮が可能である。
 - (c): pH条件を変えることにより、ほとんどすべての金属イオンを抽出することが可能である。
- 等の特徴が挙げられる^{1,2,3)}。

このようなカルボン酸系抽出試薬を用いた金属の抽出では、その抽出挙動がキレート系など他の抽出試薬の場合とは非常に異なる場合が多い。そ

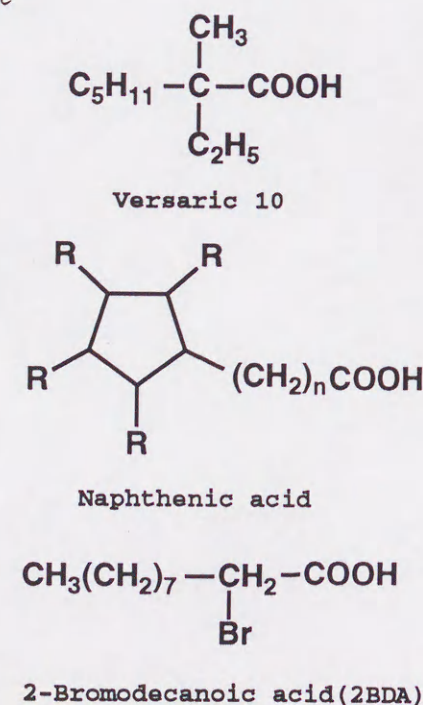


Fig. 1-3 Structure of carboxylic acid extractants

の特徴として、

- (d): 金属カルボン酸錯体では金属イオンの電荷が中和されても配位数が満たされない場合が多く、このような場合には遊離のカルボン酸分子の付加や金属錯体の多量化により配位数が満たされることになる。したがって抽出錯体が多量体であったり、いくつかの遊離カルボン酸分子、あるいは水酸基などを含む付加錯体である場合が珍しくない。
- (e): (f)に関連して、水相中に目的金属イオン以外の金属イオンが共存するときは、異種多核錯体の形成が生じる可能性がある^{4,5)}。

このようにカルボン酸系抽出試薬による金属の抽出では、その抽出平衡は抽出種の多量化などのために複雑に変化する場合があり、その取扱いには注意が必要である。

錯体形成による金属の溶媒抽出の分野においては、抽出平衡に関する研究が古くから行われてきたのに対し、抽出速度に関する研究が盛んになったのは比較的最近になってからである。特に近年、液膜法による金属イオンの分離、濃縮に関する研究の増加や、抽出速度の差を利用した非平衡条件下での金属イオンの分離が希土類金属の精製で実用化されているなかで、化学反応を伴う物質移動といった立場から速度論的な検討を行う研究も多くなってきている。この場合、対象が工業用抽出剤(もしくはその主成分)を用いた抽出系である場合が多く、自ずと抽出試薬の種類も限られたもの、例えばdi(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA)やLIX 64N等のヒドロキシオキシム系抽出剤等となっており、対象金属としては銅^{6,7,8,9,10,11,12,13,14)}、ニッケル・コバルト¹⁵⁾、鉄¹⁶⁾、カルシウム^{7,17)}、カドミウム¹⁸⁾、アルミニウム^{19,20)}、ガリウム²¹⁾、希土類金属^{22,23)}、ウラン²⁴⁾等が研究されている。

本研究で取り上げたカルボン酸系抽出試薬に関しては抽出試薬としてVersatic 10を用いた場合がよく検討されており、銅²⁵⁾、ニッケル²⁶⁾、コバルトと鉛²⁷⁾の抽出速度についてそれぞれ報告されている。

ところで、一般に、分析化学、無機化学的見地より抽出試薬による金属の抽出挙動を研究する際には、平衡論的取扱いを容易にする目的で、錯形成作用の少ない過塩素酸イオンを過剰に加えて、イオン強度を一定にする場合が多い。しかしながら溶媒抽出法が金属の湿式製錬へ応用されるに従い、実操作を模した系、すなわち硫酸、塩酸、硝酸イオン(これらの酸は鉱石の浸出液として用いられている)を非常に多く含んだ高濃度多成分電解質溶液からの抽出に関する理論的取扱いが要求され、共存イオンの金属の抽出に及ぼす影響について検討がおこなわれている。

このうち浸出液中の主成分である硫酸、塩酸、硝酸イオン等のアニオンは、水相内で金属イオンと錯体を形成する能力を有するため、しばしば分配比に大きな影響

を与えることが報告されている。また、このような系では、これらのアニオンは0.1～数Mの範囲で水相中に存在し、分配比に及ぼす影響を調べる目的でアニオン濃度を変化させると、水相中のイオン強度はもはや一定とは見なせなくなる。従って、平衡論的な議論をする際には水相内に存在する各化学種の活量を用いて抽出挙動を検討しなければならず、その際活量係数の推算が必要となる。濃厚電解質溶液の活量係数の推算に関しては、Bromly²⁸⁾やPitzer^{29,30,31,32)}がそれぞれ数Mの範囲まで適用できる推算式を提案しており、これらの推算式を用いて水相内の活量を算出し、抽出挙動の解析を試みた研究がLIX 64NやAcorga P-5100によるCuの抽出^{33,34)}、D2EHPAによるCoの抽出³⁵⁾、TBPによるGaの抽出³⁶⁾等で報告されている。

一方、浸出液中には目的金属イオン以外の金属イオンが多量に含まれている場合がある。特にカルボン酸系抽出試薬の場合、先に述べたように異種多核錯体を形成する場合があります、非常に複雑な抽出挙動を示すことがある。

このような現象はNi-Co,(Na-Zn,-Cd),Ga-Al,(Fe-Cu,-Ni,-Zn)の各系において観察されており³⁷⁾、これらの系では、金属イオンの共存により共抽出が生じ、目的金属イオンの抽出が促進されることが明らかになっている。

1. 2. 2 乳化液膜法による分離・濃縮

W/O/W型エマルションの液膜としての応用は、1960年代後半にLi³⁸⁾による乳化液膜法による廃液中からの重金属イオンの回収が最初の例である。その後、本手法はTable 1-1に示すように広く研究され、その適用範囲も初期の銅、コバルト、ニッケル等のコモンメタルから、希土類金属等のレアメタルあるいはタンパク質、アミノ酸などの生体関連物質へと広がっており、さらに最近では単なる分離・濃縮操作としてではなく酵素固定化法の一手段としての適用が考えられている。また、膜透過機構に関しては、透過モデルの構築により膜透過のシュミレーションも行われている。さらに乳化液膜法の実用化に関してはビスコース紡績廃液からの重金属イオンの回収プラントとして運転された例が報告されている³⁹⁾。

以上のように、現在、液膜法に関する研究は、基礎的研究から実用化をも考慮に入れた応用的な研究への移行が求められる段階にあると言えよう。しかしながら、この立場から実際の溶媒抽出プロセスを想定し、これに対し乳化液膜法の検討を行った報告、あるいはさらにこの種のプロセスに乳化液膜法を適用した場合の膜透過機構などについて検討を行った例はほとんどない。これは、1. 2. 1で述べたように、溶媒抽出プロセスにおける被抽出液のような非理想的水溶液を対象とした溶媒抽出平衡データ、あるいは抽出速度データの蓄積、さらにはこの種の溶液からの対象物質の抽出機構に関する研究がほとんどなされていないことに起因するものと思

われる。

Table 1-1 乳化液膜法による金属イオンの分離・濃縮

金属	キャリアー*	文献
ランタノイド類	PC-88A	40)
UO ₂ ²⁺ , U ⁴⁺	D2EHPA, TOPO	41)
Co ²⁺ , Cu ²⁺	D2EHPA	42)
Am ³⁺ , Eu ³⁺	D2EHPA, DNNSA, CMPO	43)
Cd ²⁺ , Zn ²⁺	TLAHCL	44)
Co ²⁺ , Ni ²⁺	DTMPPA	45)

*:PC-88A:2-ethylhexylphosphonic acid, D2EHPA:bis(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid, TOPO:trioctylphosphine oxide, DNNSA:dinonylnaphthalenesulfonic acid, CMPO:n-octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide, TLAHCL:tridodecylammonium chloride, DTMPPA:bis(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid

1. 2. 3 W/Oエマルションの電氣的解乳化

乳化液膜法を分離・濃縮プロセスとして眺めた場合、Fig. 1-2に示すように大きく3つの工程に分けられる。すなわち、W/Oエマルションを調製する乳化工程、W/Oエマルションを被抽出液中に分散させて目的物質の分離・濃縮を行う抽出工程、そしてW/Oエマルションと被抽出液を分離した後回収エマルションを解乳化して目的物質を濃縮した内水相（逆抽出液相）と有機相に再び分離させる解乳工程である。最も重要な工程は2番目の抽出工程であり、先に示した報文もそのほとんどが抽出工程を対象としているものである。しかし、一連のプロセスとして乳化液膜法を考えた場合、抽出工程はもちろんのこと、乳化、および解乳工程もまた重要である。特に最終段階である解乳工程が安定に操作できない場合、最終目的物である濃縮溶液の回収が場合によっては不可能となる恐れがあり、乳化液膜法の実用化という観点からは解乳工程の安定な操業が不可欠である。

エマルションの解乳化プロセスは従来から原油の脱塩工程において行われており、主として電氣的エネルギーによる解乳化が行われてきた。この工程においては、電圧印加により満足のいく解乳化が出来ない場合は解乳化剤を併用しており、電氣的な観点からの研究の進展は見られなかった。一方、乳化液膜の分野では、液膜法のエマルションが原油のそれよりはるかに安定であること、回収油相は再利用する必要があるため解乳化剤等の使用が不可能なこと、さらに原油の場合含水率は数パー

セントであるのに対し、液膜法の場合ではほぼ50%であること等の理由より、解乳化手法として電氣的解乳化法が早くから注目され、これに関する研究が数多く行われてきた。これまで行われてきた主な研究をを Table 1-2 に示す。ここで分かるように、研究自体は数多くなされているものの、現象自体が複雑で、用いた装置も異なり、得られた結果は必ずしも一致していない。また解乳化機構については未解明な点が数多くあることも相まって、統一した設計基準も明確ではない。

Table 1-2 W/Oエマルションの電氣的解乳化に関する研究例

操作	電極	装置形状	界面活性剤	キャリアー	有機溶媒	水相	文献
回分	交流絶縁	槽型	Span80	LIX64N	ケロシン	NaCl	46)
回分 連続	直流裸	箱型 塔型*	Span80	-	ケロシン	NaCl	47, 48, 49, 50)
連続	交流絶縁	タンク型	ポリアミン	D2EHPA	パラフィン系	FeSO ₄	51)
連続	交流絶縁	箱型**	ECA4360	LIX64N	Shellsol	銅水溶液	52)
回分 連続	直流パルス 裸	円筒 箱型**	Span80	TOA LIX64N等	ケロシン キシレン	NaCl, H ₂ SO ₄ HCl	53) 54)
回分	交流絶縁	箱型	SP-010 ECA4360J	-	ドデカン ケロシン	HCl LiOH	55)
回分	直流パルス	槽型	ポリアミン	TOA	ケロシン等	NaOH	56)
回分 連続	交流絶縁	槽型	Span80 ECA4360J他	-	ケロシン等	CuSO ₄ 他	57)
連続	交流絶縁	水平管型*	ECA4360J Span80他	LIX64N D2EHPA	ヘプタン ケロシン他	CuSO ₄ , NaCl	58)
連続	交流絶縁	箱型**	Span80	D2EHPA	ケロシン等	H ₂ SO ₄	59)

*:電場の方向と液流れ方向が平行、 **:電場の方向と液流れ方向が直角

1. 2. 4 W/Oマイクロエマルションを利用した超微粒子の調製

従来、均一液相中で行なわれていた沈殿反応、還元反応、加水分解反応等による微粒子の生成をW/Oマイクロエマルション中のwater pool内で行なうことにより、局所的な過飽和に起因する多分散性や生成微粒子の凝集を抑えて、ナノメートルスケールの単分散超微粒子を調製することが可能となる。このW/Oマイクロエマルションを利用した微粒子調製はBouneonetら⁶⁰⁾がPt, Rh, PdおよびIr超微粒子の調製に応用して以来、数多くの研究がなされている。代表的な研究例をTable 1-3に示す。

これらの方法は大別すると3つの方法に分類できる。一つは、(A): 2種類のW/Oマイクロエマルションを用いる方法で、粒子生成反応に必要な反応物を別々のW/Oマイクロエマルションに可溶化させ、その後両者を混合させて微粒子の調製を行う。

Table 1-3 W/Oマイクロエマルション系での微粒子の調製

粒子	直径[nm]	W/Oマイクロエマルション系*	粒子調製反応**	文献
Pt	3~5	CTAB/octanol/water CTAB/hexanol/water	C:Pt ³⁺ (ME) + N ₂ H ₄ (l)	60)
Au	22	C ₁₂ (EO) ₃ /hexane/water	B:Au ³⁺ (ME) + 光(353 nm)	61)
CdS	2~8 8	AOT/isooctane/water Triton X-100/cyclohexane/ hexanol/water	A:Cd ²⁺ (ME) + S ²⁻ (ME)	62)
	3 4~6 2~8 2~2.8 2.2~3.0 0.6~0.8	AOT/heptane/water SDS/toluene/pentanol/water AOT/isooctane/water Cd(AOT) ₂ /isooctane/water Cd(LS) ₂ /isooctane/water AOT/heptane, decane, cyclohexane/water	C:Cd ²⁺ (ME) + H ₂ S(g) A:Cd ²⁺ (ME) + S ²⁻ (ME)	63) 64) 65)
CdSe on ZnS	4.5	AOT/heptane/water	A:Zn ²⁺ (ME) + S ²⁻ A:Cd ²⁺ (ME) + Se(TMS) ₂ (ME)	66)
AgCl	6.0 8.0	AOT/heptane/water UKANIL2.5/heptane/water	A:Ag ³⁺ (ME) + Cl ⁻ (ME)	67)
AgBr	5~7	AOT/heptane/water AOT/octane/water	A:Ag ³⁺ (ME) + Br ⁻ (ME)	68)
Ag	3.3~8.8	C ₁₂ (EO) ₃ /cyclohexane/water	C:Ag ⁺ (ME) + NaBH ₄ (l)	69)
Co ₂ B	3~7	CTAB/hexanol/water	C:Co ²⁺ (ME) + NaBH ₄ (l)	70)
Ni ₂ B	3~7	CTAB/hexanol/water	C:Ni ²⁺ (ME) + NaBH ₄ (l)	71)
NiCoB	3~7	CTAB/hexanol/water	C:Co ²⁺ (ME) + Ni ²⁺ + NaBH ₄ (l)	72)
FeB	3~8	CTAB/hexanol/water	C:Fe ³⁺ (ME) + NaBH ₄ (l)	73)
CaCO ₃	1.5~3	ASA/xylene/methanol/water	C:Ca ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	74)
CaCO ₃	48~130	Ca(AOT) ₂ /cyclohexane/water	C:Ca ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	75)
CaCO ₃	11~31	NP-6/cyclohexane/water	C:Ca ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	76)
CaCO ₃	5	C ₁₂ (EO) ₃ /cyclohexane/water	C:Ca ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	77)
BaCO ₃	55~165	Ba(AOT) ₂ /cyclohexane/water	C:Ba ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	78)
BaCO ₃	長径:50~1000 短径:10~40	NP-5~NP-10/cyclohexane, isooctane/water	C:Ba ²⁺ (ME) + CO ₂ (g)	79, 80)
SiO ₂	30~50	NP-5/cyclohexane/NH ₄ OH in water	C:H ₂ O(ME) + Si(O-Et) ₄ (l)	81)
SiO ₂	15~70 (多分散)	NP-5/cyclohexane/NH ₄ OH in water	C:H ₂ O(ME) + Si(O-Et) ₄ (l)	82)
TiO ₂	10	AOT/isooctane/water	C:H ₂ O(ME) + Ti(O-iPr) ₄ (l)	83)
TiO ₂	<10	AOT/isooctane/water	C:H ₂ O(ME) + Ti(O-Bu) ₄ (l)	84)
ZrO ₂	<10	Tween85/isooctane/water	C:H ₂ O(ME) + Zr(O-Bu) ₄ (l)	84)

*: 界面活性剤 AOT:sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, Cd(AOT)₂:cadmium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, Ca(AOT)₂:calcium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, Ba(AOT)₂:barium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, SDS:sodium dodecyl sulfate, Cd(LS)₂:cadmium lauryl sulfate, ASA:dialkyl aryl sulfonic acid, CTAB:hexadecyl trimethyl ammonium bromide, C_m(EO)_n: poly(oxyethylene)alkyl ether, NP-m: poly(oxyethylene)nonylphenyl ether, UKANIL25:C₁₃(EO)_{2.8}とC₁₅(EO)_{2.8}の混合物

** : 反応物質の供給方法 l:水溶液、g:ガス、ME:W/Oマイクロエマルション内の水溶液
A, B, Cは微粒子調製方法を示す (本文中に明記した)

もう一つは、反応場として1種類のW/Oマイクロエマルションのみを用いる方法であり、これはさらに二つに分類できる。すなわち、(B)：反応物を可溶化させたW/Oマイクロエマルション溶液に紫外線などの光エネルギーを与える方法、および、(C)：反応物を含む溶液を外部からW/Oマイクロエマルションへ滴下混合したり、CO₂などの気体を吹き込む方法である。本研究で対象とした、W/Oマイクロエマルション中でのチタンアルコキシドの加水分解によるTiO₂超微粒子の製造はこのうちの(C)に該当する。

次にアルコキシド法によりW/Oマイクロエマルション内での超微粒子調製を検討した例を紹介する。Yamauchiら⁸²⁾は、sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate(AOT)/isooctane/NH₃-H₂O系でtetraethoxysilane(TEOS)の加水分解によるSiO₂超微粒子の調製を試みた。得られたSiO₂粒子はW/Oマイクロエマルション径よりも大きく、また多くのサンプルにおいて粒子の凝集がみられ、W/Oマイクロエマルション径と生成粒子径の相関も明らかではない。

一方、Osseo-Asareら⁸¹⁾は、界面活性剤を非イオン性のpolyoxyethylene(5) nonyl-phenyl ether(NP-5)に変えて同様の考察を行っている。生成したSiO₂超微粒子は単分散性で、またW/Oマイクロエマルション径が大きくなるに従い小さな粒径のSiO₂微粒子が得られている。この理由として彼らは、W/Oマイクロエマルション径が大きい場合のほうが初期核生成過程で多くの初期核を形成するためとしている。また、彼らはさらに、副生成物であるethanolのW/Oマイクロエマルション相安定性に及ぼす影響についても考察し、安定なSiO₂超微粒子調製条件について考察を行っている⁸⁵⁾。

ところで上述のSiO₂微粒子の調製では水相に塩基触媒としてNH₃を添加し加水分解速度を制御する方法(Stöber-Fink-Bohn法⁸⁶⁾)がとられており、このため初期核形成過程と粒子成長過程が分離され安定な超微粒子が調製されたとも考えられる。一方、他の金属アルコキシドにおいてはその加水分解速度が早く、初期核生成過程と粒子成長過程を明確に分離して単分散微粒子を調製するのは容易ではない。

Tricotら⁸³⁾は0.1mol/dm³AOT/isooctane溶液中にH₂Oを1mol/dm³可溶化させたW/Oマイクロエマルション溶液へtitanium tetraisopropoxide(TTP)/isooctane溶液を添加してTiO₂微粒子の調製を行い、またOsseo-Asareら⁸⁷⁾はTricotらの反応系の有機溶媒をcyclohexaneに置換した系で同様の試みを行ったが、両者ともW/Oマイクロエマルション溶液中のTTP濃度が2x10⁻⁴mol/dm³を越えると生成粒子の凝集が生じ、その後粒子の沈殿が観察された。金属アルコキシド濃度で比較してみると先のSiO₂微粒子の場合と比較して約1/100程度希薄であるにもかかわらずこの様な結果が得られた理由として、著者らは前述した加水分解速度の違いを挙げている。一方、最近になって平

井ら⁸⁴⁾は、AOT/isooctane/H₂O系もしくはTween 85/isooctane/H₂O系でtitanium tetrabutoxide(TTB)またはzirconium tetrabutoxide(ZTB)の加水分解によりTiO₂およびZrO₂超微粒子の調製を試みた。この場合、前者の系では[TTB]=10⁻⁵~6x10⁻⁵mol/dm³、後者の系では[TTB]=~3x10⁻⁴mol/dm³程度まで安定なTiO₂超微粒子を調製することが可能であった。しかしながら、添加金属アルコキシド濃度を高くできないため、反応物濃度による粒径制御は困難であった。この点に関して、彼らは一度適当な量のTTBを添加し核発生させたW/Oマイクロエマルション溶液中に、新たな核発生を起こさない程度の希薄なTTB溶液を再度添加することにより粒径制御を行うといった方法を提案し、2~8nmの範囲で任意の粒径を有する単分散超微粒子を調製出来ることを示している。この方法は複合金属酸化物微粒子の調製、あるいは生成微粒子表面へのコーティング等への応用も考えられ今後の展開が期待される。

このようなW/Oマイクロエマルションの特質を生かした微粒子調製法として他に、Espiardら⁸⁸⁾による疎水性SiO₂超微粒子の調製が挙げられる。彼らはAOT/toluene/NH₃-H₂O系からなるW/OマイクロエマルションにTEOSとtrimethoxysilyl-propyl methacrylate(MPS)を添加することにより、表面にビニル基を含んだ20~70nmの粒径をもつ疎水性SiO₂超微粒子を調製している。

以上、W/Oマイクロエマルションを利用したアルコキシド加水分解による金属酸化物超微粒子の調製に関する最近の研究について述べた。研究が進むに従い、分散媒体であるwater pool自体が反応に関与したり、副反応物であるアルコールがW/Oマイクロエマルション相安定性に影響を及ぼすといった、本法独自の問題点も明らかになってきている。

1. 3 本論文の概要

本論文は全編6章からなっている。

第1章は緒論であり、エマルションを用いた分離および反応プロセスとして本研究で取り上げた乳化液膜法、並びにW/Oマイクロエマルションを用いた微粒子調製法に関して概観するとともに本研究の背景および目的を述べている。

第2章、第3章は、黒鉛からの亜鉛製錬残渣の硫酸浸出液からのGa回収プロセスに対し、キャリアーとして2-プロモデカン酸を用いた乳化液膜法の適用を検討した場合に見いだされたGaの液膜透過挙動について検討を行うことを目的としたものである。このうち第2章は乳化液膜法に関して理論的考察を行うに当たり必要となる、2-プロモデカン酸によるGaの抽出平衡、および抽出速度に関し、抽出挙動に及ぼす夾雑物の影響に関して実験的な検討を行った。第3章では第2章で得られた結果を元に乳化液膜法によるGaの膜透過機構について検討を行った。

第4章では、乳化液膜法の最終工程であるW/Oエマルションの解乳化工程に関して、安定な解乳化操作の確立を目指し、交流高電圧印加によるW/Oエマルションの連続式解乳化について検討を行った。装置の解乳化効率を示すパラメーターとして安定な解乳化を行うことの可能なW/Oエマルション最大入口流量に着目し、解乳化装置内を攪拌すること、および装置の電場形状を変えることによる解乳化効率の変化に付いて検討を行った。

第5章では、チタンアルコキシドの加水分解によるチタニア微粒子の調製の反応場としてW/Oマイクロエマルションを適用することについて検討を行った。非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのシクロヘキサン溶液に水を可溶化させたものをW/Oマイクロエマルション系とし、この溶液にチタンテトラブトキシド (TTB) のシクロヘキサン溶液を添加することによりチタニア微粒子の調製を試み、安定な微粒子調製条件および、W/Oマイクロエマルションの特質を利用した粒子調製として、界面活性剤と可溶化水のモル比を調節し、W/Oマイクロエマルション内部水滴径を変化させた場合の生成 TiO_2 粒子の粒径について検討し、W/Oマイクロエマルション内部水滴径の大きさをコントロールすることによる生成 TiO_2 微粒子の粒径制御の可能性について検討を行なった。

第6章は以上の研究の総括である。

引用文献

- 1) Pouillon, D. and F. M. Doyle: *Hydrometallurgy*, **19**, 269(1988)
- 2) Preston, J. S.: *Hydrometallurgy*, **14**, 171(1985)
- 3) 山田碩道: ぶんせき, 254(1989)
- 4) Doyle-Garner, F. M. and A. J. Monhemius: *Hydrometallurgy*, **13**, 317(1985)
- 5) Draxler, J., W. Fürst and R. Marr: *Proc. ISEC'86* Vol. 1, p.553(1986)
- 6) Atwood, R.L., D. M. Thatcher and J. D. Miller: *Met. Trans. B.*, **6B**, 465(1975)
- 7) Fleming, C. A.: Report No.1793, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, South Africa(1980)
- 8) Fleming, C. A., M. J. Nicol, R. D. Hancock and N. P. Finkelstein: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 443(1978)
- 9) Hanson, C., M. A. Hughes and R. J. Whell: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 426 (1978)
- 10) Komazawa, I., T. Otake and A. Yamada: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **13**, 209(1980)
- 11) Carter, S. P., and H. Freiser: *Anal. Chem.*, **52**, 511(1980)
- 12) Kojima, T. and T. Miyauchi: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 14(1981)
- 13) Chiarizia, R., A. Castanola, P. R. Danesi and E. P. Horwitz: *J. Membr. Sci.*, **14**, 1(1983)
- 14) Jin, M., F. C. Michel, Jr. and R. D. Noble: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 193(1989)
- 15) Komazawa, I. and T. Otake: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 367(1983)
- 16) Robby, J. W., C. F. Coleman and S. Arai: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1099(1971)
- 17) Vandegrift, O. F. and E. P. Horwitz: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1425(1977)
- 18) 高橋正博、竹内 寛: 化学工学論文集, **11**, 628(1985)
- 19) Sato, T., T. Yoshimoto, T. Nakamura and T. Kudo: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1571(1978)
- 20) idem: *ibid.*, **41**, 731(1979)
- 21) 高橋正博、金森文男、垣内俊人、竹内 寛: 化学工学論文集, **15**, 1006(1989)
- 22) Dansei, P. R. and G. F. Vandegrift: *J. Phys. Chem.*, **24**, 3646(1981)
- 23) 今井正直、古崎新太郎: 化学工学論文集, **13**, 355(1987)
- 24) Huang, T. and C. Huang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1675(1988)
- 25) Inoue, K., H. Amano and I. Nakamori: *Hydrometallurgy*, **8**, 309(1982)
- 26) idem: *ibid.*, **13**, 155(1984)

- 27)idem:*ibid*, **17**, 215(1987)
- 28)Bromley, L. A. :*AIChE. J.*, **19**, 313(1973)
- 29)Pitzer, K. S.:*J. Phys. Chem.*, **77**, 268(1973)
- 30)Pitzer, K. S. and G. Mayorga:*idem.*, **77**, 2300(1973)
- 31)idem:*J. Sol. Chem.*, **3**, 539(1974)
- 32)idem:*J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701(1974)
- 33)Congnet, M.C. and H. Renon:*Hydrometallurgy*, **2**, 305(1977)
- 34)田中幹也：日本鉱業会誌, **104**, 395(1988)
- 35)Hughes, M. A. and H. Sungshou:*J. Chem. Eng. data*, **31**, 4(1986)
- 36)Judin, V. P. and R. G. Bautista:*Metall. Trans., B*, **17B**, 259(1986)
- 37)Doyle, F. M., D. Pouillon and E. A. Villegas:*Hydrometallurgy*, **19**, 289 (1988)
- 38)Li, N. N.:US. Patent, 3410794(1968)
- 39)Draxler, J., W. Fürst and R. Marr:*J. Membr. Sci.*, **38**, 281(1983)
- 40)Teramoto, M., T. Sasaki, K. Koyama, H. Matsuyama and Y. Miyake:*Sep. Sci. Tech.*, **21**, 229(1986)
- 41)Hayworth, H. C., W. S. Ho, W. A. Burns Jr. and N. N. Li:*ibid.*, **18**, 493(1983)
- 42)Strzelbicki, J. and W. J. Charewicz:*J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1415(1978)
- 43)Danesi, P. R. and C. Cianetti:*J. Membr. Sci.*, **20**, 201(1984)
- 44)Danesi, P. R.:*ibid.*, **14**, 161(1983)
- 45)Danesi, P. R., L. Reichley-Yinger, C. Cianetti and P. G. Rickert:*Solv. Extr. Ion Exch.*, **2**, 781(1984)
- 46)井野 一、今石宣之、宝沢光紀、藤縄克彦：化学工学論文集, **9**, 263(1983)
- 47)山口 学、小林淳志、片山 俊：*ibid*, **11**, 599(1985)
- 48)idem:*ibid*, **11**, 729(1985)
- 49)idem:*ibid*, **14**, 483(1988)
- 50)idem：化学工学, **52**, 526(1988)
- 51)Hsu, E. C. and N. N. Li:*Sep. Sci. Tech.*, **20**, 115(1985)
- 52)Kriechbaumer, A. and R. Marr:*ACS Symp. Ser.*, 381(1985)

- 53)片岡 健、西磯忠昭：化学工学論文集, **12**, 171(1990)
- 54)idem:*Sep. Sci. Tech.*, **25**, 171(1990)
- 55)Mori, Y. and W. Euchii:*Proc. World Cong. III of Chem. Eng.*, **3**, 235(1986)
- 56)Yan, Z., S. Li, Y. Yu and X. Zheng:*Desalination*, **62**, 323(1987)
- 57)Hano, T., T. Ohtake and K. Takagi:*J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 345(1988)
- 58)Goto, M., J. Irie, K. Kondo and F. Nakashio:*ibid.*, **22**, 401(1989)
- 59)Hauertmann, H. B., W. Degener and K. Schugerl:*Sep. Sci. Tech.*, **24**, 253(1989)
- 60)Boutonnet, B., J. Kizling and P. Stenius:*Colloids Surf.*, **5**, 209(1982)
- 61)Kurihara, K., J. Kizling, P. Stenius and J. H. Fedler:*J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574(1983)
- 62)Petit, C. and M. P. Plien:*J. Phys. Chem.*, **92**, 2282(1988)
- 63)Modes, S. and P. Lianos:*ibid.*, **93**, 5854(1989)
- 64)Petit, C., P. Lixon and M. P. Pileni:*ibid.*, **94**, 1598(1990)
- 65)Towey, T. F., A. Knan-Lodhi and B. H. Robinson:*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3757(1990)
- 66)Steigerwald, M. L., A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass and L. E. Brus:*J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046(1988)
- 67)Dvolaitzky, M., R., Ober, C. Taupin, R. Anthore, X. Auvray, C. Petipas and C. Williams:*J. Dispersion Sci. Tech.*, **4**, 29(1983)
- 68)Chew, C. H., L. M. Gan and D. O. Shah:*ibid.*, **11**, 593(1990)
- 69)Barnickel, P., A. Wokaun, W. Sager and H. F. Eicke:*J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80(1992)
- 70)Ravet, I., A. Gourgue and J. B. Nagy:"Surfactants in Solution, vol. 5", eds. K. L. Mittal and P. Bothorel, Plenum Publishing Co., 697(1987)
- 71)Nagy, J. B. :*Colloids Surf.*, **35**, 201(1989)
- 72)Nagy, J. B., I. Bodar-Ravet and E. G. Derouane:*Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 189(1989)
- 73)Nagy, J. B., E. G. Derouane, A. Gourgue, N. Lufimpadio, I. Ravet and J. P. Verfaillie:"Surfactants in Solution, vol. 10", ed. K. L. Mittal, Plenum Publishing Co.,

1(1989)

- 74) Roman, J. P., P. Hoornart, D. Faure, C. Biver, F. Jacquet and J. M. Martin: *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 324(1991)
- 75) Kandori, K., K. Konno and A. Kitahara: *ibid.*, **122**, 78(1988)
- 76) Kandori, K., N. Shizuka, K. Konno and A. Kitahara: *J. Dispersion Sci. Tech.*, **8**, 477(1987)
- 77) Kandori, K., K. Konno and A. Kitahara: *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 579(1987)
- 78) idem: *J. Dispersion Sci. Tech.*, **9**, 61(1988)
- 79) 今野紀二郎、静 延彦: 色材, **63**, 65(1990)
- 80) 今野紀二郎、小出 操、北原文雄: 日本化学会誌, 815(1984)
- 81) Osseo-Asare, K. and F. J. Arriagada: *Colloids Surf.*, **50**, 321(1990)
- 82) Yamauchi H., T. Ishikawa and S. Kondo: *ibid.*, **37**, 71(1989)
- 83) Tricot Yves-M., R. Rafaeloff, A. Emeren and J. H. Fendler: *ACS Symp. Ser.*, **278**, 99(1985)
- 84) 平井隆之、今村英司、松本隆良、久保井亮一、駒沢 勲: 化学工学論文集, **18**, 296(1992)
- 85) Osseo-Asare, K. and F. J. Arriagada: *Colloids Surf.*, **69**, 105(1992)
- 86) Stöber, A. F. and E. Bohn Jr.: *Colloid Interface Sci.*, **26**, 62(1968)
- 87) Arriagada, F. J. and K. Osseo-Asare: *Refractory Metals: Extraction, Processing and Applications*, TMS, Warrendale, PA, 259(1990)
- 88) Esplard P., J. E. Mark and A. Guyot: *Polymer Bull.*, **24**, 173(1990)

第2章 2-ブロモデカン酸によるGaの抽出機構の解析

2. 1 緒言

液膜による分離法は1960年代後半から70年代初期にかけLi¹⁾、Wardら²⁾、Cusslerら³⁾により提案されて以来、その実用化に向けて多くの研究が行われている。ところでこの液膜法の重要な工業的応用の一つとして、従来ミキサーセトラを用いた溶媒抽出法により行われてきた湿式製錬プロセスへの適用が挙げられる。実際この分野への応用を目指した研究は液膜法が考案された初期から今日に至るまで非常に多く行われている。また、その対象金属も初期の銅、クロム、ニッケル、亜鉛などから、最近ではレアメタル、貴金属などの高付加価値金属へと広がっており、また1986年にはMarrらにより、ビスコース紡糸廃液中からの亜鉛の回収に乳化液膜を用いたプラントが稼働し始めている^{4,5)}。

このように、湿式製錬への液膜法の応用は実用化段階へと現在移行している。そこで、本研究室では湿式製錬への液膜法の適用という観点より、黒鉱からの亜鉛製錬残渣である石膏の硫酸浸出液を原料とするガリウム(Ga)、インジウム(In)の湿式製錬プロセスに液膜法を応用することを検討し、その結果第1段Ga, In予備濃縮工程には2-ブロモデカン酸(2BDA)による乳化液膜法が、第2段Ga分離濃縮工程及び第3段In分離工程にはジイソプロピルエーテル(IPE)およびトリブチルリン酸(TBP)を用いた支持液膜法の応用が、それぞれ可能であることを既に報告している^{6,7)}。

ところで、液膜による安定な分離法の確立のためには、その分離濃縮機構の詳細な解明が必要であり、そのためには金属イオンと抽出試薬との間の錯体形成反応に関する平衡論、速度論的考察が必要となる。そこで、2BDAによるGaの乳化液膜法による分離、濃縮操作においてGaの膜透過機構を解明する第一段階として、2BDAによるGaの抽出平衡、抽出速度について検討を行い、Gaが2量体、もしくは4量体の形を取って油相へ抽出されること、および正抽出速度が水相Ga濃度の2次、油相抽出剤濃度の3次、プロトン濃度の-6次に、また逆抽出速度が油相Ga濃度の0.5次、油相抽出剤濃度の1次にそれぞれ依存し、この結果から抽出機構が内圏型錯体の形成を律速とする、いわゆるEigen機構⁸⁾によって説明できることを明らかにした⁹⁾。

ところで、実際の湿式製錬プロセスにおいては、被抽出液はさまざまな共存イオンを含む高濃度鉱酸溶液であり、これらの共存イオンが抽出剤の抽出特性に及ぼす影響について検討を行う必要がある。本研究で対象としている黒鉱からの亜鉛湿式製錬残渣である2段中和石膏の硫酸浸出液も種々の共存イオンを高濃度含んでおり、Gaの抽出に当たってこれらの共存イオンが与える影響を加味する必要がある。

しかしながら、一般にこのような高濃度の多成分電解質溶液の取扱いは複雑であ

り、その理論も十分に確立しているとは言えず、この観点から抽出平衡、抽出速度について研究した例はそれほど多くはない。しかしながら、一般の溶媒抽出法、及びその発展した形である液膜法により工業的に金属イオンを分離濃縮しようとする際には、その装置特性や操作条件の設定のためには、このような条件下での抽出試薬の抽出特性データが必要となる。

ここでは、2BDAを用いたGaの乳化液膜法による分離濃縮操作に対し基礎的な知見を得るため、被抽出液中の共存イオンがGaの抽出に与える影響を明らかにすることを目的として検討を行った。

2. 2 実験

2. 2. 1 実験系

抽出試薬である2-bromodecanoic acid(2BDA)はFlukaから購入したものを精製せずそのまま使用した。油相に用いた有機溶媒は、乳化液膜実験で使用した工業用溶媒であるdispersolと類似の性質を持つと思われるn-octane(関東化学、1級)を使用した。

水相に用いるGa溶液は、金属Ga(純度4N(99.99%)、同和鉱業(株)提供)を塩酸で溶かし、さらに過塩素酸を加え、加熱により塩酸を除去し過塩素酸塩としたものを、蒸留水で所定濃度まで希釈した。硫酸イオン濃度およびAlイオン濃度は、Ga溶液に硫酸アンモニウム水溶液、及びAlの過塩素酸塩水溶液をそれぞれ所定濃度となるよう添加することによって調整した。

2. 2. 2 実験装置および実験方法

2. 2. 2. 1 抽出平衡

油相、水相15cm³ずつを50cm³共栓付三角フラスコにいれ、サークルシェイカー(太陽科学工業(株)製)で298K恒温下で12時間振蕩した後分相し、水相金属イオン濃度をICP発光分析(島津製作所(株)ICPS-2000)にて測定した。平衡後油相金属イオン濃度は原則として初期金属イオン濃度と平衡後水相金属イオン濃度との差より求め、必要に応じて4N HCl溶液で逆抽出を行い逆抽出液中の金属イオン濃度を測定することより求めた。

2. 2. 2. 2 抽出速度

Fig. 2-1に実験に用いた平界面接触型攪拌槽を示す。Nitch¹⁰⁾により考案されその後いくつかの研究者^{11,12,13)}により改良された攪拌槽をもとにしたもので、高抽出剤濃度時、あるいは界面活性剤添加時の界面の乱れを抑制する目的で、界面にテフロンコー

ティングしたステンレス網を張っている。油相はガラス製4枚羽根ファンタービン型攪拌翼で、水相はテフロン製回転子によりそれぞれ攪拌した。攪拌速度は2. 3. 2. 1で述べる境膜物質移動係数から、油相、水相とも拡散律速とならない攪拌速度にし、油相は240[r.p.m]に、水相は300[r.p.m]にそれぞれ設定した。また、回転方向は互いに反対となるようにした。なお、実験時には水相のpHの経時変化を調べるため、水相中にpH電極(TOA製GST-5211C、pHメータMODEL HM-5B)を挿入した。

水相側境膜物質移動係数は、ヨウ素の水相から油相への移動速度から次式によって決定した。

$$-\frac{dC_w}{dt} = \frac{A}{V_w} k_w (C_w - C_{w,s}) \quad (2-1)$$

ヨウ素の移動速度は、一定時間毎に油相をホールピペットにてサンプリングし、この時の油相のヨウ素濃度と水相のヨウ素の初濃度との間の物質収支から求めた。なお、油相のヨウ素濃度は、522.0[nm]における吸光度を、ダブルビーム分光光度計(日立製MODEL U-2000)により測定した。水相のヨウ素初濃度は、チオ硫酸ナトリウムによる酸化還元滴定から求めた。

油相側境膜物質移動係数は、酢酸の油相から水相への移動速度から次式により決定した。

$$-\frac{d\bar{C}_o}{dt} = \frac{A}{V_o} \bar{k}_o (\bar{C}_o - \bar{C}_{o,s}) \quad (2-2)$$

酢酸の移動速度は、ヨウ素の移動速度の場合と同様にして求めた。油相の酢酸濃度は、アルコール性KOHによる中和滴定から求めた。なお、実験は298K恒温下で行った。

正抽出実験は、この攪拌槽に水相および油相をそれぞれ静かに注ぎ込んだ後、両相を攪拌して抽出操作を開始した。正抽出速度 $R_{f,M}$ [mol/dm²·s]は油相金属濃度の経時変化より次式によって求めた。

$$R_{f,M} = \frac{V_o}{A} \frac{d\bar{C}_M}{dt} \quad (2-3)$$

ここで、 \bar{C}_M は油相金属濃度を、 V_o は油相体積を、 A は液-液接触面積をそれぞれ示す。油相金属イオン濃度の経時変化は、一定時間ごとに油相を2cm³ホールピペット

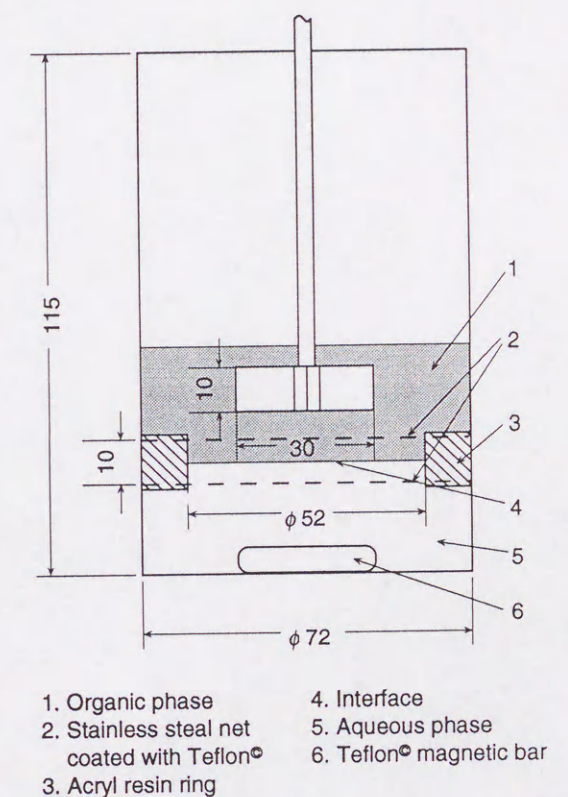


Fig. 2-1 Experimental apparatus.

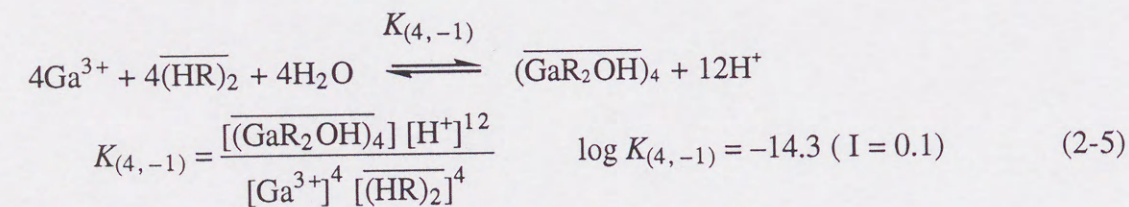
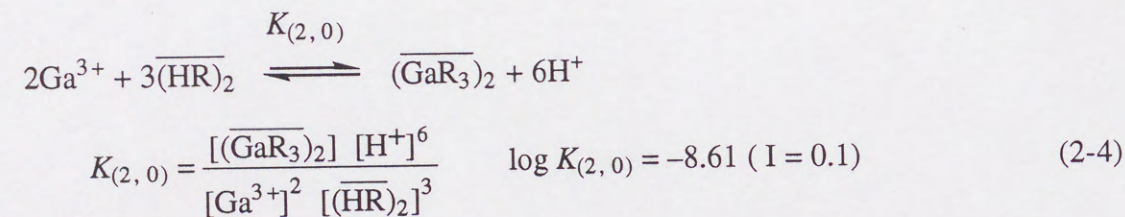
でサンプリングし1N HCl溶液にて逆抽出後、逆抽出液中の金属イオン濃度をICP発光分析にて測定することより決定した。実験は298K恒温下で行った。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 抽出平衡

Fig. 2-2 にGaの分配率に及ぼすAlイオンの影響を示す。Alイオンを添加していない系に比べGaの分配率が増加し、かつAlイオン濃度が増すにつれ分配率が増加していることが分かる。一方、Gaイオンが共存した場合のAlの分配率をFig. 2-3 に示すが、Fig. 2-2 と同様に共存カチオンであるGaイオンが存在しない場合に比べ分配率が増加しており、以上より、分配率の増大が共抽出によるものであることが予想できる。

そこで、以上の実験結果から、抽出種の決定を試みた。ところで、共存イオン種のない場合のGaとの抽出平衡については、既に抽出剤である2BDAに対するGaの負荷率の違いにより、次に示すように負荷率の低い場合では2量体が、また負荷率の高い場合には4量体の形をそれぞれとして油相へ抽出されることがわかっている⁹⁾。



Figs. 2-2, 2-3の実験結果は、(2-4), (2-5)式で示したGaと2BDAの錯体形成反応により油相に抽出されるGa錯体とは別に、新たにGa、Al、2BDAからなる抽出錯体、いわゆる混合金属錯体が形成され、この錯体の形成によりGaの分配率が増大するものと考えたと説明が可能である。そこで、このような仮定の下、以下に示す方法により実験データの解析を行い混合金属錯体化学種、およびその抽出平衡定数の決定を試みた。

GaとAlの共抽出が次の様な錯体の形成により生じるものとする。

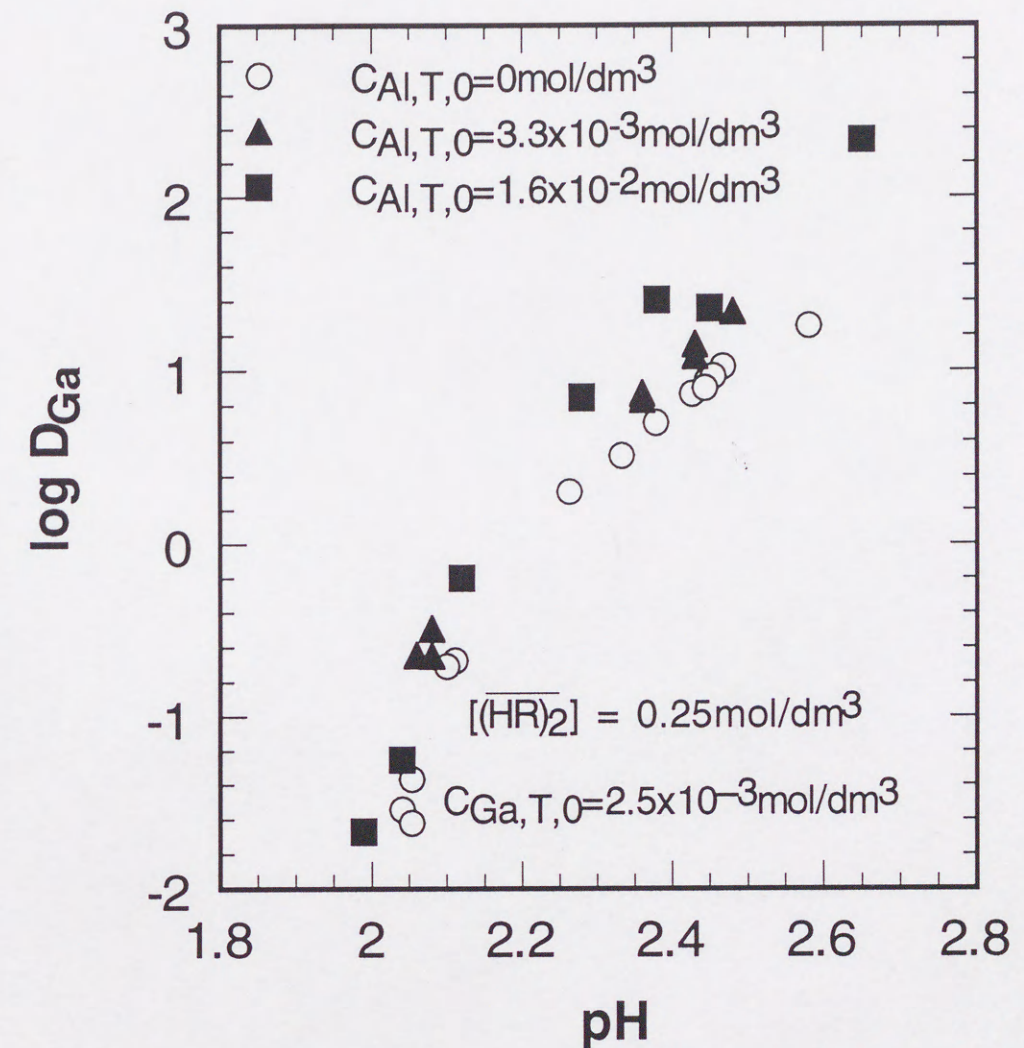


Fig. 2-2 The effect of Al ion on the distribution ratio of Ga.

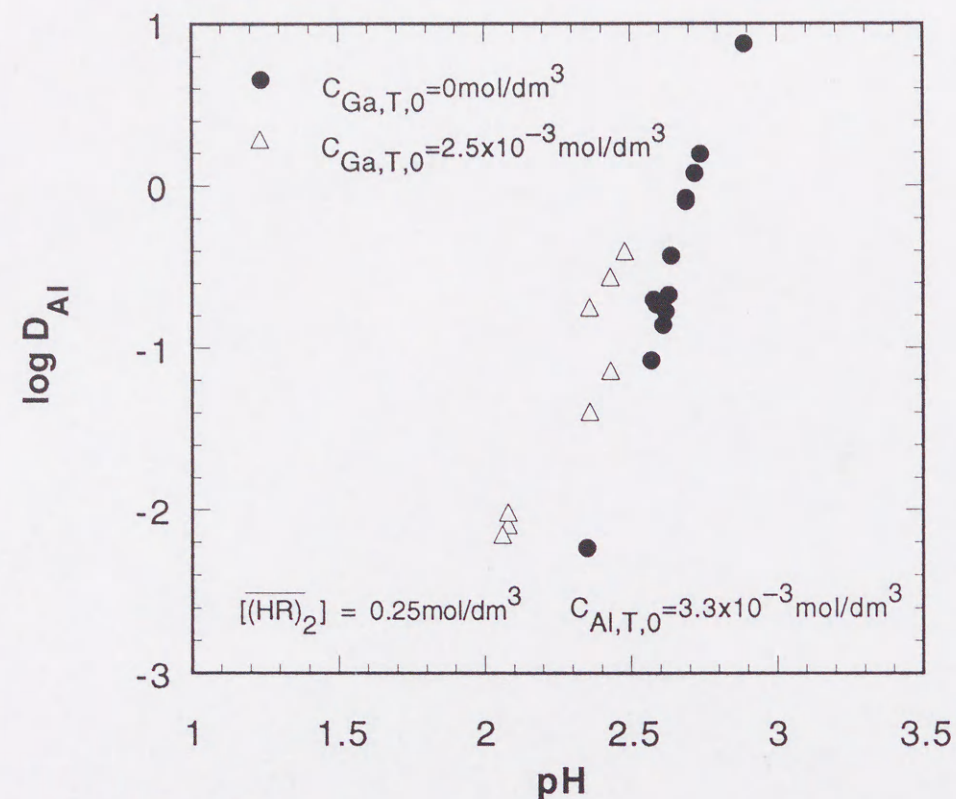
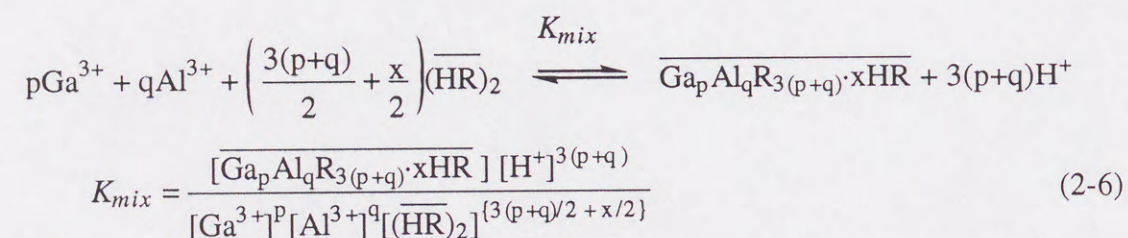


Fig. 2-3 The effect of Ga ion on the distribution ratio of Al.



すると、この錯体中に含まれるGa濃度は油相中の全Ga濃度から2量体、もしくは4量体のGa錯体中に含まれるGa濃度を引くことにより求まる。

$$\overline{C'}_{\text{Ga}} = \overline{C}_{\text{Ga,T}} - (2[\overline{(\text{GaR}_3)_2}] + 4[\overline{\{\text{GaR}_2(\text{OH})\}_4}]) \quad (2-7)$$

ここで $p=q$ 、すなわち錯体中にGaとAlが同じ数だけ含まれているものとする、 p は混合金属錯体の重合度を表すことになり、また錯体濃度は抽出錯体中のGa濃度を用いて次のように表せる。

$$[\overline{\text{Ga}_p\text{Al}_q\text{R}_{3(p+q)} \cdot x\text{HR}}] = \overline{C'}_{\text{Ga}} / p \quad (2-8)$$

(2-8)式を(2-6)式に入れた後に、(2-6)式の両辺の対数をとることにより次式が得られる。

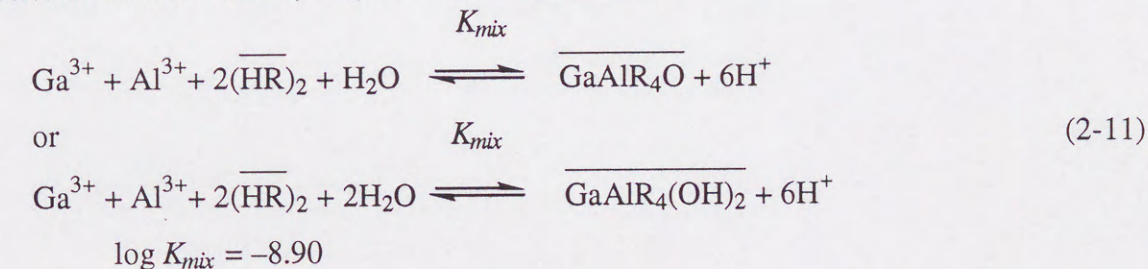
$$\log \overline{C'}_{\text{Ga}} = p(\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH}) + \left(3p + \frac{x}{2} \right) \log[(\overline{\text{HR}})_2] + \log p + \log K_{mix} \quad (2-9)$$

ここで、抽出剤濃度 $[(\overline{\text{HR}})_2]$ 一定のもとで、 $\log \overline{C'}_{\text{Ga}}$ と $\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH}$ をプロットすると、その傾きより、 p が決定できる。また、(2-9)式を変形すると次式が得られる。

$$\log \overline{C'}_{\text{Ga}} - p(\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH}) = \left(3p + \frac{x}{2} \right) \log[(\overline{\text{HR}})_2] + \log p + \log K_{mix} \quad (2-10)$$

そこで p を決定した後に $\log \overline{C'}_{\text{Ga}} - p(\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH})$ と $\log[(\overline{\text{HR}})_2]$ のプロットをとると、その傾きより錯体中に含まれるカルボン酸の数を示す x が、またY切片より平衡定数がそれぞれ求まる。

Fig. 2-4に $\log \overline{C'}_{\text{Ga}}$ と $\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH}$ のプロットを示す。直線の傾きが1となったことより混合金属錯体の重合度 p は1となった。この結果から(2-10)式に $p=1$ を代入して、 $\log \overline{C'}_{\text{Ga}} - p(\log[\text{Ga}^{3+}] + \log[\text{Al}^{3+}] + 6\text{pH})$ と $\log[(\overline{\text{HR}})_2]$ のプロットを取った。その結果をFig. 2-5に示す。直線の傾きとして2が得られ、これより x を求めると $x=-2$ となる。この場合、錯体化学種はGaとAl各々一分子と抽出試薬アニオン4分子からなっていることになり、抽出錯体種は油相における電気的中性条件を満たさない。ところで、カルボン酸による金属の抽出では、抽出化学種中に OH^- や O^{2-} がふくまれて場合があることが報告されている¹⁴⁾。従って、ここでも試薬アニオンの不足分の負電荷が OH^- や O^{2-} により満たされるものと考え、GaとAlからなる混合金属錯体形成反応は次の(2-11)式のように表される。



2. 3. 2 抽出速度

2. 3. 2. 1 境膜物質移動係数の決定

Fig. 2-6に水相及び油相側境膜物質移動係数 k_w 、 k_o と攪拌速度との関係を示す。本実験の攪拌速度の範囲では、両相の境膜物質移動係数は共に攪拌速度のほぼ0.6乗に比例した。平界面接触型攪拌槽の境膜物質移動係数は本研究のように攪拌速度の0.6乗に比例するもの他に、0.7乗や0.5乗に比例するもの報告もあり、装置形状、実験系等により微妙な相違が生じるものと思われる¹⁵⁾。なお同じ図に、実験結果より求めたGaイオンの境膜物質移動係数 $k_{\text{Ga}^{3+}, \text{cal}}$ 及びGa-2BDA錯体の境膜物質移動係数 $k_{\text{Ga}, \text{cal}}$ も示したが、これらは次のように計算して求めた。

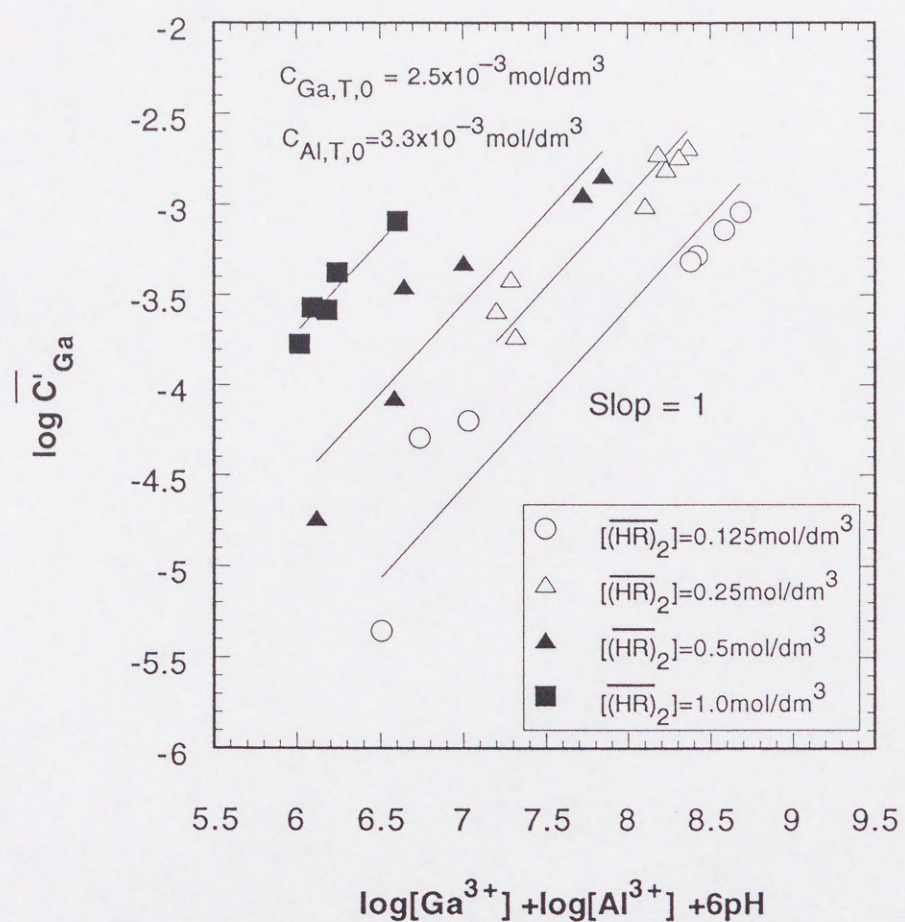


Fig. 2-4 Ditamination of the number of metals incorporated the mixed-metal complex, p.

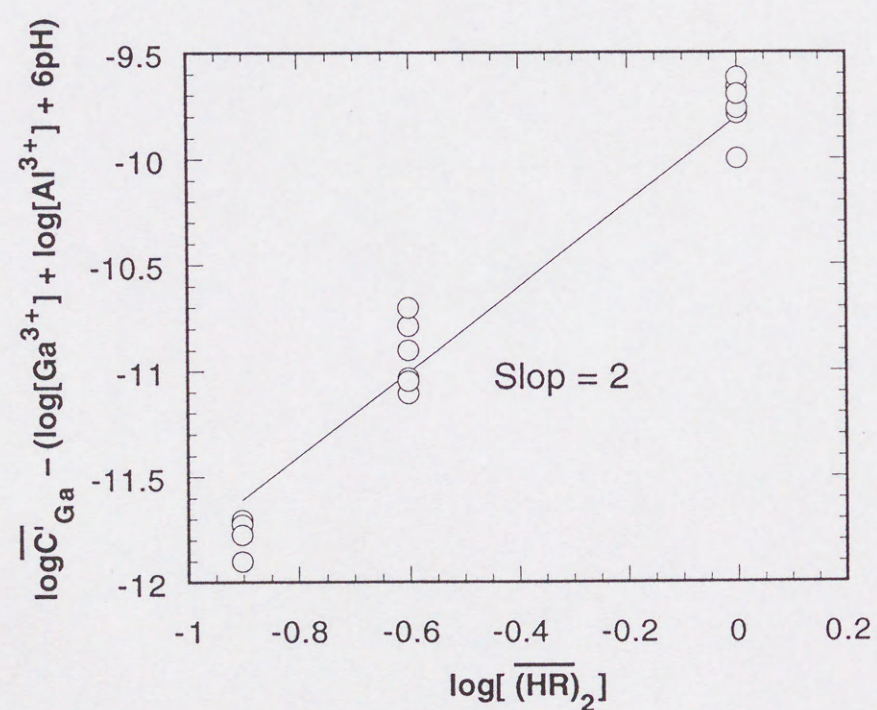


Fig. 2-5 Determination of solvation number of the mixed-metal complex, x.

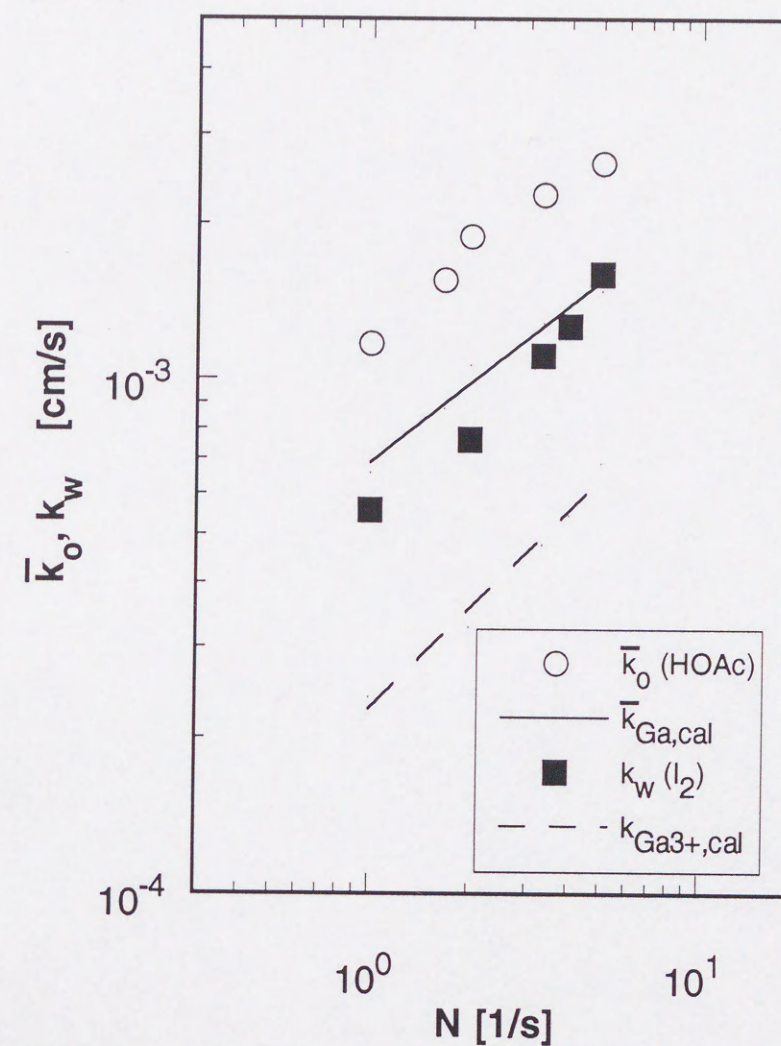


Fig. 2-6 Effect of stirring speeds on the mass transfer coefficients.

a) Gaイオンの境膜物質移動係数の決定

電解質水溶液中の拡散係数 D_∞ [cm^2/s]は次のNernst-Haskell式で表される。

$$D_\infty = \frac{RT\lambda^\infty}{ZF^2} \quad (2-12)$$

R : 気体定数 [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$]、 T : 絶対温度 [K]

λ^∞ : 濃度がゼロになる極限状態におけるイオン伝導度 [$\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$]

Z : イオンの電荷、 F : ファラデー定数 [C/mol]

Gaの λ^∞ は見あたらなかったため、表面電荷及びイオン半径が似通った値を示すイオンである Al^{3+} の $\lambda^\infty = 63 [\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}]$ を用いて D_∞ を求め、その結果 $D_\infty = 5.6 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$ と

なった。また、ヨウ素の拡散係数として $D_{I_2}=1.3 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]$ を用いた。これらの拡散係数値から次式によりGaイオンの境膜物質移動係数 $k_{\text{Ga}^{3+}, \text{cal}}$ を決定した。

$$k_{\text{Ga}^{3+}, \text{cal}} = k_{\text{Al}^{3+}} = \frac{D_{\infty}}{\delta} = \frac{D_{\infty}}{D_{I_2} / k_w} \quad (2-13)$$

ここで、 δ は境膜厚さ[cm]を表す。

b) Ga-2BDA錯体の境膜物質移動係数の決定

Ga-2BDA錯体の拡散係数 \bar{D}_{Ga} [cm^2/s]はWilke-Changの式¹⁶⁾を用いると次の様に表せる。

$$\bar{D}_{\text{Ga}} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\mu V_{bp}^{0.6}} \quad (2-14)$$

ϕ :会合係数 (本実験系では $\phi=1$)

M :溶媒の分子量、 T :絶対温度[K]、 μ :溶媒の粘度[c.p.]、

V_{bp} :溶質の標準沸点分子容[$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$]

ここでは、 $\mu=1.6$ [c.p.]、 $M=114$ 、 $T=298$ [K]とした。溶質の標準沸点分子容の推算は錯体の形を抽出剤濃度に比べGaの負荷率が大きいので4量体とし、Le Basの方法¹⁷⁾に従った。推算に必要な加算因子のうち、Gaに関する加算因子はGaがかなり高温まで液体であるため(m.p.=2523[K])常温(293[K])における密度及び原子量から求めた原子容で代用し、 $V=2186.76$ として次の値を得た。

$$\bar{D}_{\text{Ga}} = 4.5 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

また、酢酸の油相中での拡散係数も、上と同じ方法で求めると、次の値が得られる。

$$\bar{D}_{\text{HOAc}} = 8.0 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

従って、次の式よりGa-2BDA錯体の境膜物質移動係数 $k_{\text{Ga}, \text{cal}}$ が求められる。

$$k_{\text{Ga}} = \frac{\bar{D}_{\text{Ga}}}{\bar{D}_{\text{HOAc}}} k_o \quad (2-15)$$

2. 3. 2. 2 Gaの正抽出速度に及ぼすAlイオンの影響

正抽出実験に先立ち、2. 3. 2. 1で求めた $k_{\text{Ga}^{3+}, \text{cal}}$ より物質移動が水相内の拡散律速となるGaの正抽出速度を計算し、この値を越えないように、すなわち化学反応律速となるよう実験条件を設定して実験を行った。

原液中には硫酸イオンのほかにAlイオンが多く含まれている。先に示したようにGaの分配平衡はAlイオン共存下で増大しており、Gaの正抽出速度に関してもAlイオンにより何らかの影響を受ける可能性がある。そこで、水相にAlの過塩素酸塩を添加してGaの正抽出速度 R_f [$\text{mol}/\text{dm}^2 \cdot \text{s}$]に及ぼす影響を調べた。その結果をFig. 2-7に示

す。Alが共存しない場合に比べ R_f は増加するが、Alの濃度には依存しないという結果が得られた。なお、このとき同時にAlイオン濃度の経時変化の測定も試みたが、抽出平衡の場合とは異なり、Gaイオンのみが存在する場合に比べかなりの量のGaイオンが油相へ移動しているにも関わらず、Gaイオンの水相から油相への移動に伴った形でのAlイオンの移動を確認することは出来なかった。

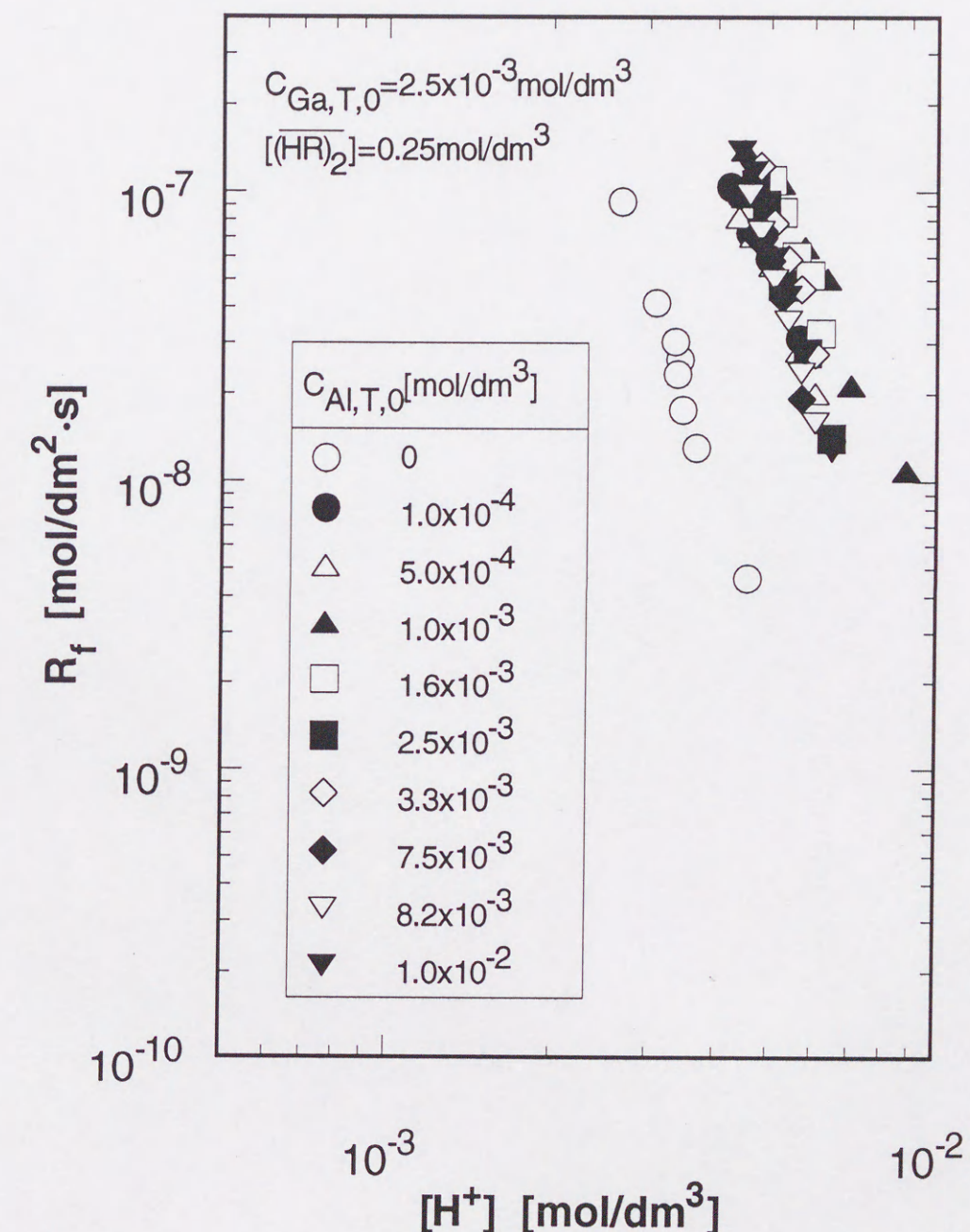


Fig. 2-7 Effect of Al ion on the forward extraction rate of Ga.
 $C_{\text{Ga}, \text{T}, 0} = 2.5 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{dm}^3$,
 $[(\text{HR})_2] = 0.25 \text{mol}/\text{dm}^3$

2. 3. 2. 3 硫酸イオン共存下でのGaの正抽出速度に及ぼすAlイオンの影響

実際の溶媒抽出プロセスでは先に述べた2つの共存化学種がGaの抽出に影響を及ぼすものと考えられる。そこで、水相に硫酸アンモニウムとAlの過塩素酸塩をそれぞれ添加し、硫酸イオン共存下での R_f に及ぼすAlイオンの影響について調べた。

Fig.2-8にその結果を示す。硫酸イオン共存下では R_f はAlイオン濃度に大きく依存し、Alイオン濃度が増加するにつれ R_f は増大した。

また、Alイオンの水相から油相への移動も追跡したが、2. 3. 2. 1と同様、油相Ga濃度の増加に相応した形で油相Al濃度の変化は認められなかった。

2. 3. 2. 1 及び 2. 3. 2. 1 より水相中に共存するAlイオンがGaの正抽出速度を加速することがわかる。

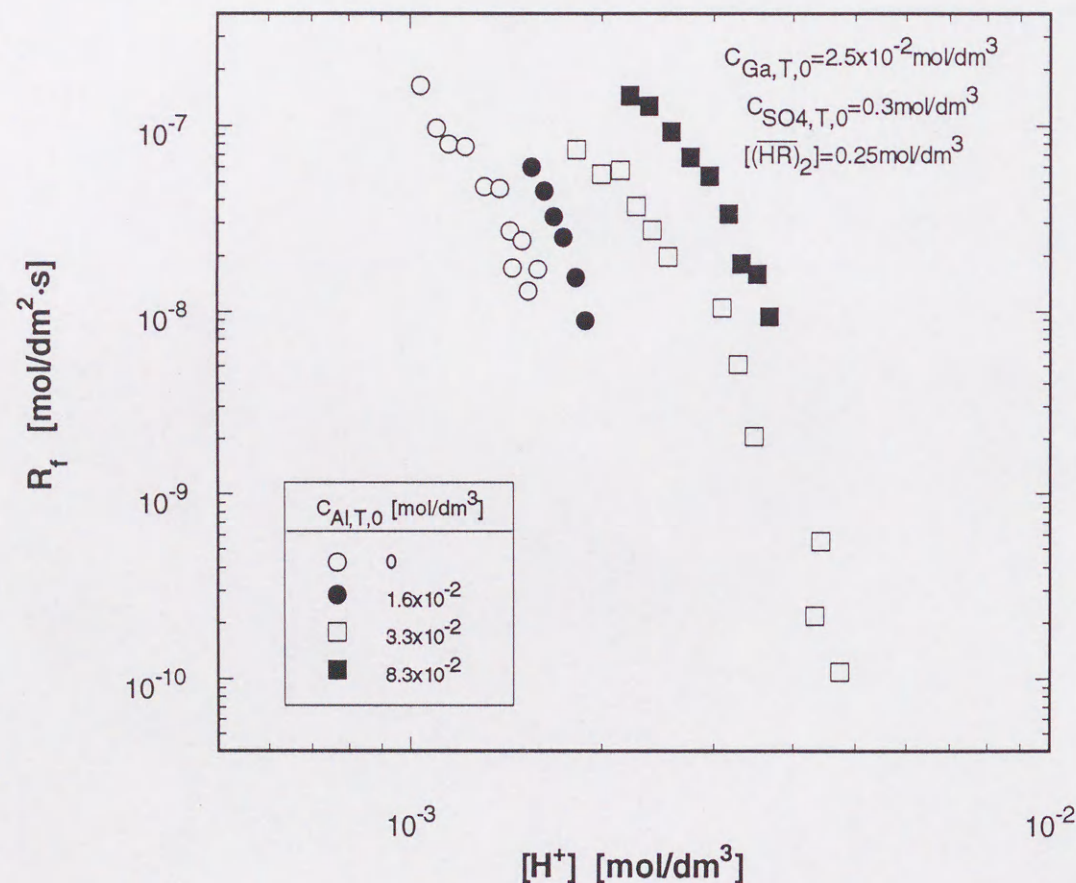


Fig. 2-8 Effect of Al ion on the forward extraction rate of Ga. $C_{SO_4,T} = 0.3 \text{ mol/dm}^3$, other experimental condition are as same as Fig. 2-7.

2. 3. 2. 4 Gaの正抽出速度の解析

2. 3. 2. 2、2. 3. 2. 3 で明らかになったAlイオンによるGaの正抽出速度の促進効果は、2. 3. 1 で明らかになった混合金属錯体の形成によるGaの分配率の増大とは異なった機構によるものと思われる。なぜなら、混合金属錯体の形成でGaの正抽出速度が増加したものと考えると、Gaの水相から油相への移動量が増加したのと等しいモル数のAlが同時に油相へ移動しているはずであるが、既に述べたように本研究の実験においてはこのような形での油相Al濃度の増加は認められなかったためである。そこでここでは抽出反応に関与するのは遊離の Ga^{3+} イオンのみであると考え、Alイオンの存在によりこの遊離 $[Ga^{3+}]$ が次に述べるような理由により増加するものと考えて実験結果の考察を試みた。

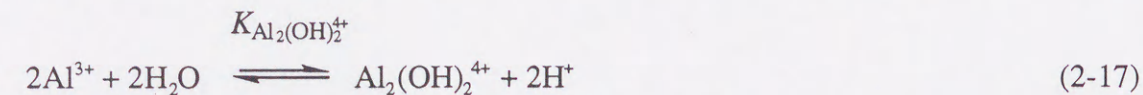
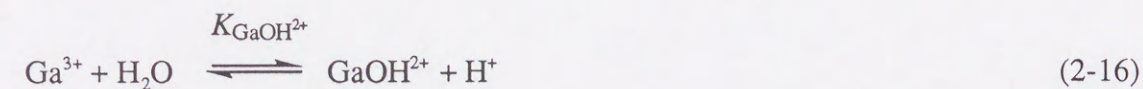
Ga^{3+} と Al^{3+} を比べた場合、イオンの電荷は同じであるがその大きさは後者の Al^{3+} の方が小さい。従って、 Al^{3+} の方がよりアニオンに配位され易いものと考えられる。本研究の実験系の場合pH範囲より、Gaの加水分解反応を考慮する必要があり、抽出反応に関与する遊離の Ga^{3+} はGaのみが単独に存在する系ではかなり低い濃度になっているが、Ga-Al系においては水と水分子に配位され易い Al^{3+} の存在により水の活量が減じられ、これによりGaの加水分解反応が抑制されて水相内の遊離の $[Ga^{3+}]$ が大きくなることが予想される。

また、Ga-Al- SO_4 系では上述の加水分解反応に加え、Gaは SO_4^{2-} と水相内で錯体を形成し、これにより2BDAとの抽出反応に関与する遊離の $[Ga^{3+}]$ は著しく減少していることが予想される。しかしながら、Gaに比べアニオンに配位されやすいAlが共存していることにより、 SO_4^{2-} はAlイオンに配位し、これによりAlイオンが存在しない場合に比べGaに配位する $[SO_4^{2-}]$ が減少し、結果的に遊離の $[Ga^{3+}]$ が増大してGaの抽出速度が上昇する。

以上の考察は定性的に実験結果を説明することが可能であると思われる。そこで、この考察に基づき実験結果を定量的に説明するため、Gaの加水分解反応、および硫酸イオンとの錯形成反応を考慮し、遊離の $[Ga^{3+}]$ を求めることよりGaの正抽出速度を計算し、実験値との比較を試みた。

ここでは、Ga-Al系およびGa-Al- SO_4 系において、それぞれ次のような平衡が水相中で成立するものと考えた¹⁸⁾。

a) Ga-Al系：抽出実験時のpH範囲 (pH=2.0~3.0) から、GaイオンとAlイオンの一部は加水分解を受けそれぞれ $GaOH^{2+}$ 、 $Al_2(OH)_2^{4+}$ の形で水相内に存在しているものと考えられる。この時、水相内において次のような平衡状態が存在している。



各反応の平衡定数は次のように示される。

$$K_{\text{GaOH}^{2+}} = \frac{a_{\text{GaOH}^{2+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Ga}^{3+}}} = \frac{\gamma_{\text{GaOH}^{2+}} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{Ga}^{3+}} [\text{Ga}^{3+}]} = 10^{-2.82} \quad (2-18)$$

$$K_{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}} = \frac{a_{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}} (a_{\text{H}^+})^2}{(a_{\text{Al}^{3+}})^2} = \frac{\gamma_{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}} [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] (a_{\text{H}^+})^2}{(\gamma_{\text{Al}^{3+}})^2 [\text{Al}^{3+}]^2} = 10^{-7.55} \quad (2-19)$$

以上の各式において a_i , γ_i はそれぞれ化学種 i の活量並びに活量係数を示す。なお、Ga-Al系においては NaClO_4 によりイオン強度を 0.1 mol/dm^3 と一定に保っているため、ここでは $\gamma_i = 1$ とした。

Ga, Alに関する物質収支はそれぞれ次のように示される。

$$[\text{Ga}]_{\text{total}} = [\text{Ga}^{3+}] + [\text{GaOH}^{2+}] \quad (2-20)$$

$$[\text{Al}]_{\text{total}} = [\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] \quad (2-21)$$

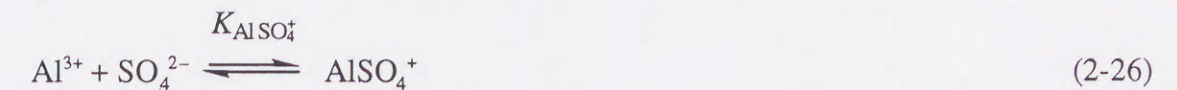
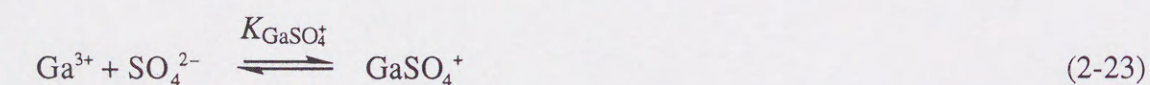
また、Ga単独系の場合、Gaの正抽出速度は次のように示されることが判明している⁹⁾。

$$R_f = k_f \frac{[\text{Ga}^{3+}]^2 [\overline{(\text{HR})_2}]^3}{[\text{H}^+]^6} \quad \log k_f = -14.08 \quad (2-22)$$

(但し、水相のイオン強度 $I=0.1$ のときの値)

そこで、金属イオン $M (= \text{Ga}, \text{Al})$ の全濃度 $[M]_{\text{total}}$ 、プロトン濃度 $[\text{H}^+]$ の値を(2-16)～(2-21)式に入れ、これらの式を繰り返し計算により解くことによりその他の各化学種濃度の値を得た。なお計算に際しては、繰り返し計算の手法として、ニュートン・ラプソン法の改良法を採用した市販の数値計算ソフト Equatran-M (三井東圧化学(株)製)を使用した。得られた $[\text{Ga}^{3+}]$ を(2-22)式に代入し R_f を計算した。

b) Ga-Al- SO_4 系: Ga-Al系で考慮した(2-16)式から(2-21)式で示した水相内平衡に加えて、硫酸イオンが共存することにより、水相内でGa, Alが硫酸イオンと錯体を形成することを考慮した。



$$K_{\text{GaSO}_4^+} = \frac{a_{\text{GaSO}_4^+}}{a_{\text{Ga}^{3+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{\gamma_{\text{GaSO}_4^+} [\text{GaSO}_4^+]}{\gamma_{\text{Ga}^{3+}} [\text{Ga}^{3+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{2.77} \quad (2-27)$$

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]}{\gamma_{\text{HSO}_4^-} [\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1.99} \quad (2-28)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{SO}_4^-} = \frac{a_{\text{NH}_4\text{SO}_4^-}}{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{\gamma_{\text{NH}_4\text{SO}_4^-} [\text{NH}_4\text{SO}_4^-]}{\gamma_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{1.1} \quad (2-29)$$

$$K_{\text{AlSO}_4^+} = \frac{a_{\text{AlSO}_4^+}}{(a_{\text{Al}^{3+}}) (a_{\text{SO}_4^{2-}})} = \frac{\gamma_{\text{AlSO}_4^+} [\text{AlSO}_4^+]}{(\gamma_{\text{Al}^{3+}}) [\text{Al}^{3+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{3.01} \quad (2-30)$$

Ga, SO_4 , NH_4 , Alに関する物質収支は次のようになる。

$$[\text{Ga}]_{\text{total}} = [\text{Ga}^{3+}] + [\text{GaSO}_4^+] + [\text{GaOH}^{2+}] \quad (2-31)$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{total}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4\text{SO}_4^-] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{GaSO}_4^+] \quad (2-32)$$

$$2[\text{SO}_4]_{\text{total}} = [\text{NH}_4]_{\text{total}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{SO}_4^-] \quad (2-33)$$

$$[\text{Al}]_{\text{total}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlSO}_4^+] + 2[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] \quad (2-34)$$

Ga-Al- SO_4 系では水相に支持電解質を加えておらず、また水相Alイオン濃度がかなり高濃度であることもあってイオン強度が一定とはみなすことが出来ない。そこで水相内平衡を扱うにあたり活量係数の導入を行った。この際、活量係数の推算が必要であるが、ここではDebye-Hückelの拡張式を用いて全化学種の活量係数を求めた¹⁹⁾。

$$\log \gamma_i = -Z_i A_i I' \quad (2-35)$$

Z_i : イオン種 i の電荷

A_i : Debye-Hückel式の極限勾配 = 0.508 (at 298K)

$$I' = \frac{I^{0.5}}{1 + A_k I^{0.5}}$$

$$I: \text{イオン強度} (= 1/2 \sum_i Z_i^2 m_i)$$

m_i は重量モル濃度であるが、ここでは容積モル濃度と等しいものとした。またパラメータ A_k の取扱いが問題となるがここではMarshallらの取扱いに従い、 A_k が個々のイオンの値ではなく溶液全体の状態を表す値であるものとし、 $A_k = 0.94$ とした¹⁹⁾。

入力変数として $[M]_{\text{total}}$ 、 $[\text{H}^+]$ 、硫酸イオン全濃度 $[\text{SO}_4]_{\text{total}}$ を用い、Ga-Al系と同様に繰り返し計算により遊離Ga活量 γ_{Ga} を求め、これを次に示す活量基準のGaの正抽出

速度式¹⁹⁾に代入して計算値を得た。

$$R_{f, \text{calc.}} = k'_f \frac{(\gamma_{\text{Ga}^{3+}} [\text{Ga}^{3+}])^2 [(\overline{\text{HR}})_2]^3}{(a_{\text{H}^+})^6} \quad (2-36)$$

ここで、 k'_f はGa単独系での実験データより決定し、 $\log k'_f = -13.0$ であった。

Fig. 2-9の実線はGa-Al系における正抽出速度の計算値を示したものである。実験値と計算値は、ほぼ良好な一致を見ており、実験結果が先に示した考察により説明できることがわかった。

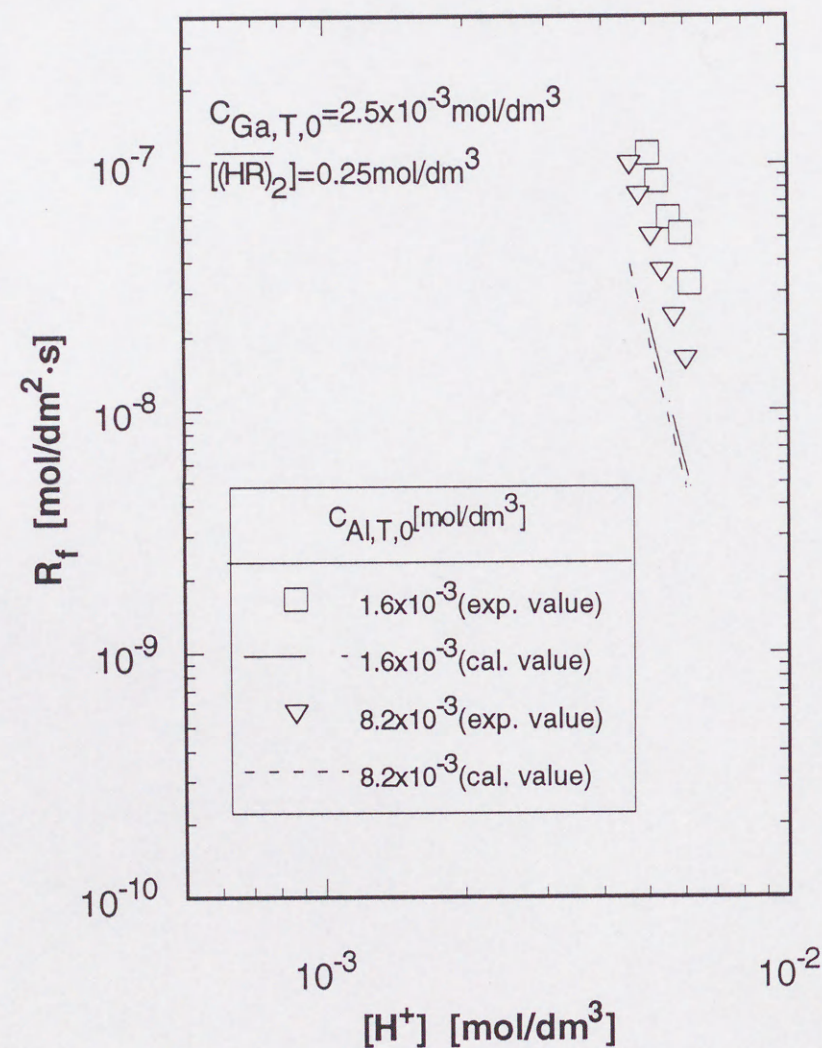


Fig. 2-9 Comparison between observed and calculated values of forward extraction rate in Ga-Al-2BDA system.

一方Figs. 2-10, 2-11, 2-12は水相初期全Alイオン濃度 $C_{\text{Al},\text{T},0}$ が 1.6×10^{-2} , 3.3×10^{-2} , および $8.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の各々の場合におけるGa-Al-SO₄系の正抽出速度の計算値と実験値の比較を示したものである。 $C_{\text{Al},\text{T},0}$ が高濃度になるに従い、計算線は大きく下方にずれてくるようになる。この理由としては計算に用いた平衡定数が比較的希薄な条件下で求められていること、あるいは水相が単味溶液ではなく種々の化学種が含まれている混合溶液であり、活量係数の推算が不十分であること等が考えられる。しかしながら、 $C_{\text{Al},\text{T},0} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の場合においては両者はよく一致しており、適用できる $C_{\text{Al},\text{T},0}$ の範囲に制限があるものの、先に示した考察により実験結果がある程度説明できることがわかった。

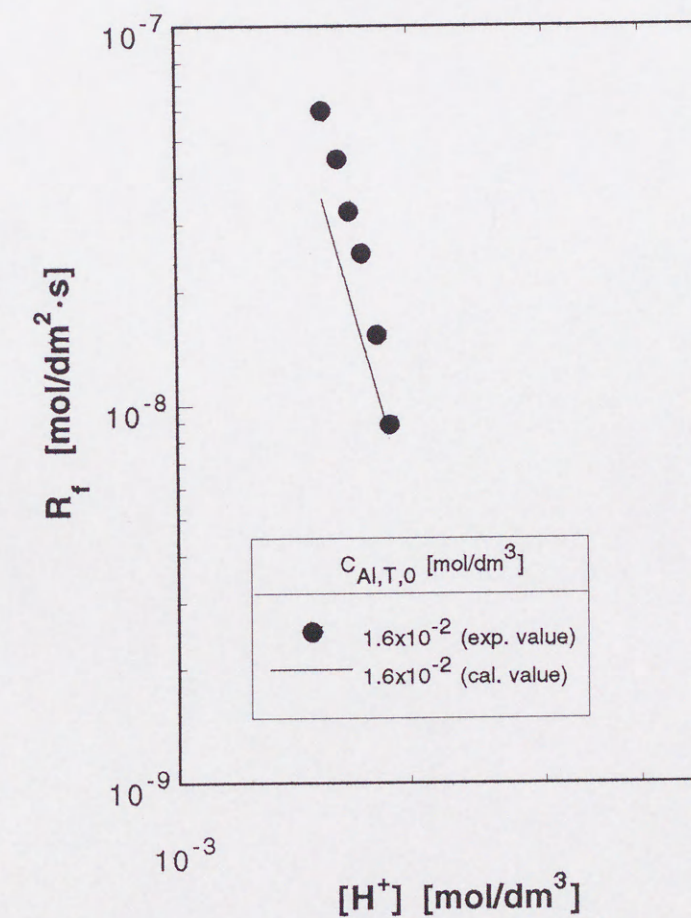


Fig. 2-10 Comparison between observed and calculated values of forward extraction rate in Ga-Al-SO₄-2BDA system.
 $C_{\text{Al},\text{T},0} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

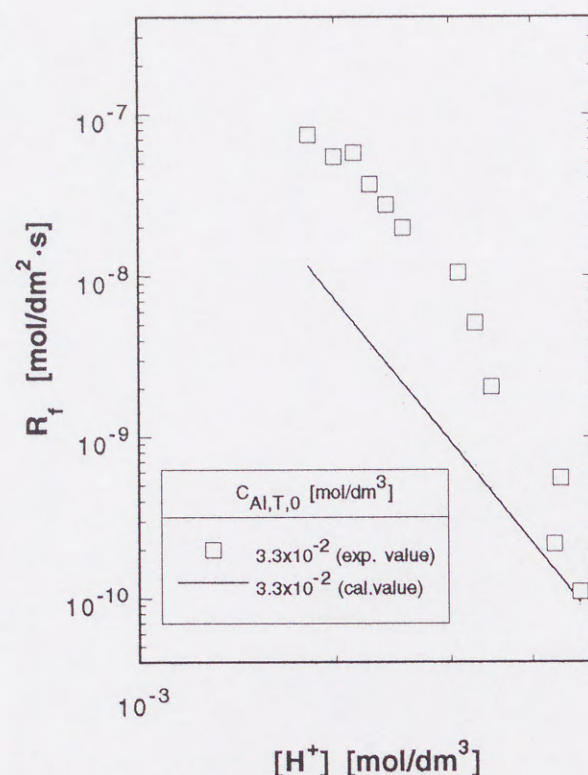


Fig. 2-11 Comparison between observed and calculated values of forward extraction rate in Ga-Al-2BDA system.
 $C_{Al,T,0} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

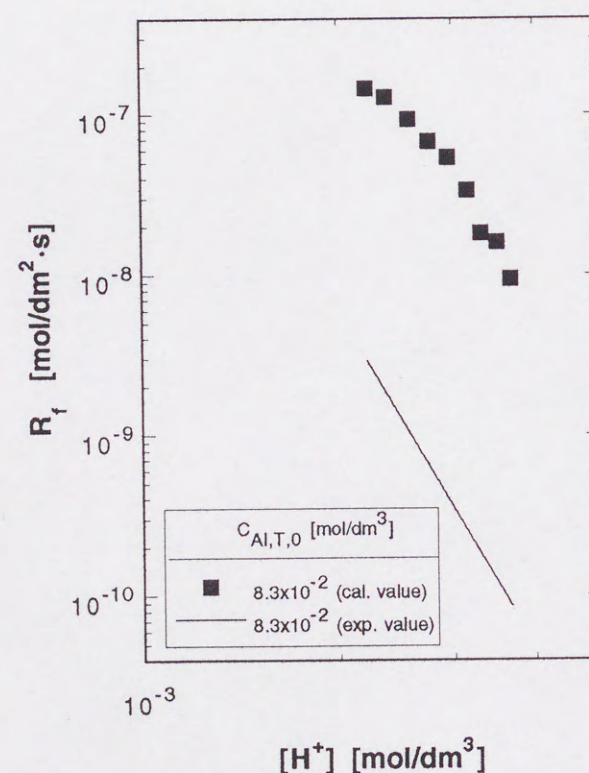


Fig. 2-12 Comparison between observed and calculated values of forward extraction rate in Ga-Al-SO₄-2BDA system.
 $C_{Al,T,0} = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

2. 4 結言

本章では2-ブロモデカン酸によるGaの抽出反応に対し、溶媒抽出法や液膜法における実操作の際問題になる、原液水相中に多量に共存するAlイオンがGaの抽出に与える影響について平衡論、速度論的検討を行い、これに対し定量的な説明を行うことを目的とした。

Alイオン共存下での2-ブロモデカン酸によるGaの抽出分配平衡、並びに抽出速度を測定し、AlイオンがGaの分配率並びに正抽出速度を増大させることを確認した。

さらに、抽出平衡に関しては、GaとAlが抽出試薬と混合金属錯体を形成し、これによりGaの分配率が増大するものとして実験結果の解析を行い、混合金属錯体化学種の決定、並びに抽出平衡定数を決定した。また、Alイオン共存下でGaの正抽出速度の増大が、Alイオンの添加により水の活量が減じ、それに伴いGaの水酸化物イオン濃度が減少し抽出反応に関与できうる遊離の $[Ga^{3+}]$ が増大することにより説明できるものとし、この仮定に基づいて、水相内に存在する各化学種の水相内平衡を考慮し、既に得られているGa単独系での正抽出速度式から実験結果を説明する事が出来た。

以上の結果よりAlの添加により2BDAによるGaの抽出が促進されるという現象が確認された。実際の溶媒抽出プロセスにおいてはGaはAlイオンと共存していることが多い。従って、抽出平衡の結果はカルボン酸系抽出剤を用いた溶媒抽出法および液膜法がGaの抽出に有効である可能性を示している。一方、抽出速度に関しては、抽出平衡の場合と異なり、Alの輸送を伴わない形でGaの抽出が促進されることが実験的にも理論的にも確認できた。このことは速度差に基づく分離・濃縮法、例えば非平衡での溶媒抽出法、もしくは液膜法などを実操作に適用した場合に好都合であり、この種の抽出分離操作を適用する一つの根拠になり得る。従って、今後はこの現象を積極的に利用した、溶媒抽出法や液膜法によるより効率的なGaの分離濃縮操作が開発されることを期待したい。

使用記号

A	= interfacial area	[cm ³]
A_k	= an adjustable parameter with respect to ion size	
A_r	= the Debye-Hückel limiting slope	
a_i	= activity of chemical spaces i	[-]
C_i	= concentration of chemical spaces i	[mol/dm ³]
\overline{C}_{Ga}	= excess Ga concentration in the organic phase	[mol/dm ³]
D_i	= diffusion coefficient of chemical spaces i	[cm ² /s]
D_∞	= diffusion coefficient at infinite dilution	[cm ² /s]
D_{Al}	= distribution ratio of Al	[-]
D_{Ga}	= distribution ratio of Ga	[-]
F	= Faraday constant = 96484	[C/mol]
I	= ionic strength	[mol/dm ³]
I'	= parameter defined by eq. (2-35)	
\overline{k}_o	= mass transfer coefficient in the organic phase	[cm/s]
k_w	= mass transfer coefficient in the aqueous phase	[cm/s]
k_f	= apparent forward extraction rate constant of Ga	[mol ² /dm ⁵ ·s]
k_r	= apparent reverse extraction rate constant of Ga	[mol ^{2.5} /dm ^{0.5} ·s]
$K_{(2,0)}$	= extraction constant of Ga defined by Eq. (2-4)	[mol ² /dm ⁶]
$K_{(4,-1)}$	= extraction constant of Ga defined by Eq. (2-5)	[mol ⁵ /dm ¹⁵]
K_i	= equilibrium constant of chemical spaces i	
K_{mix}	= extraction constant of mixed-metal complex	[mol ³ /dm ¹²]
$(HR)_2$	= dimer form of extractant(2BDA)	
L	= anion	
M	= molecular weight	
N	= stirring speed	[1/s]
p	= number of metals incorporated the mixed-metal complex	
R	= gas constant	[J/mol·K]
R_f	= forward extraction rate of Ga	[mol/dm ² ·s]
t	= time	[s]
T	= temperature	[K]

V	= volume	[cm ³]
V_{bp}	= molal volume of solute at normal boiling point	[cm ³ /g·mol]
x	= solvation number of the mixed-metal complex	
Z	= charge of ion	
γ_i	= activity coefficient of chemical spaces i	
δ	= liquid film thickness	[cm]
λ^∞	= limiting equivalent conductivity	[cm ² /Ω·mol]
μ	= viscosity	[c.p.]
ϕ	= association parameter	

<Subscripts>

Al	= aluminium
Ga	= gallium
HOAc	= acetic acid
I ₂	= iodine
M	= metal
o	= organic phase
T	= total
w	= aqueous phase
0	= initial

<Superscript>

—	= organic phase
---	-----------------

引用文献

- 1) Li, N.N.: U.S. Pat. 3410794 (1968)
- 2) Ward, J.W. and W.L. Robb: *Science*, **156**, 1481 (1967)
- 3) Cussler, E.L., D.F. Evans and M.A. Matesich: *Science*, **172**, 377 (1971)
- 4) Draxler, J., W. Fürst and R. Marr: *Proc. ISEC'86* Vol. 1, p. 553 (1986)
- 5) Fürst, W., J. Draxler and R. Marr: *Proc. World Congr. III Chem. Eng.*, Vol. 3, p. 331 (1986)
- 6) 藤縄勝彦、秋山 誠、庄野 厚、今石宣之、宝沢光紀：化学工学論文集，**15**, 381 (1989)
- 7) 庄野 厚、秋葉 巖、今石宣之、藤縄勝彦、宝沢光紀：化学工学論文集，**15**, 526 (1989)
- 8) Eigen, M. and K. Tamm: *Z. Electrochem.*, **66**, 197 (1962)
- 9) Shono, A., M. Sato and M. Hozawa: *Proc ISEC'90*, A, 973 (1992)
- 10) Nitch, W. and K. Hillekamp: *Chem. Ztg.*, **96**, 254 (1972)
- 11) Aparicio, J. and M. Muhammed: *Hydrometallurgy*, **21**, 385 (1989)
- 12) Danesi, P.R., C. Cianetti, E.P. Horwitz and H. Diamond: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 961 (1982)
- 13) Vandegrift, O.F. and E.P. Horwitz: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1425 (1977)
- 14) Yamada, H. and M. Tanaka: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **29**, 143 (1985)
- 15) 今井正直、古崎新太郎：化学工学論文集，**13**, 355 (1987)
- 16) Wilke, C.R. and P. Chang: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)
- 17) G. Le Bas: "The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds", Longmans, Green, NY (1915)
- 18) IUPAC: "Stability constants of metal-ion complexes, part A, Inorganic ligands", Pergamon Press, Oxford (1979)
- 19) Marshall, W.L., R. Slusher and E.V. Jones: *J. Chem. Eng. and Data*, **9**, 197 (1964)
- 20) 庄野 厚、佐藤正秀、宝沢光紀：化学工学論文集，**18**, 607 (1992)

第3章 乳化液膜法によるGaの抽出

3. 1 緒言

界面活性剤を含む油相と水相を機械的な攪拌操作により混合、乳化させることにより調製されるマクロエマルション（以後エマルションと略す）は、古くから化学工業あるいは食品工業の分野で広く利用されてきた。これらエマルションの形態は通常O/W型もしくはW/O型のエマルションであるが、1960年代後半になってO/W型の分散相である油粒子の内部にさらに水粒子が分散したW/O/W型複合エマルションがマイクロカプセルやリポソームと同様の機能を発現させることが可能であることが認識され、カプセル、あるいは液膜としての応用が検討されるに至った。

しかしながら、これを分離工学の分野で利用しようとしたのは、比較的最近で1960年代後半にLiら¹⁾による乳化液膜法による廃液中からの重金属イオンの回収が最初の例である。その後、本手法は現在に至るまで広く研究され、その適用範囲も初期の銅、コバルト、ニッケル等のコモン金属の湿式製錬プロセスから、希土類金属等のレア金属あるいはタンパク質、アミノ酸などの生体関連物質へと広がっており、一部実用化された例も報告されている。これらの点を考慮すると、現在、液膜法に関する研究は、初期の基礎的研究から実用化をめざした応用的な研究への移行が求められる段階にあると言えよう。

本研究室ではこの点を考慮し、液膜法の実用化という観点から、秋田県小坂製錬所で行われていたGa, Inの湿式製錬プロセスに対し液膜法の応用の検討を行ってきた。東北地方北部産出の黒鉱からの亜鉛製錬残渣の硫酸浸出液にはGa, Inがそれぞれ300ppm, 250ppm程含まれており、これを原料としてGa, Inを溶媒抽出法で回収する湿式製錬プロセスが1986年まで稼働していた²⁾。このプロセスは3段の抽出工程よりなっているが、本研究室ではこのうち第1段Ga, In予備濃縮過程にキャリアーとして2-プロモデカン酸を用いた乳化液膜法の適用を検討し、従来の溶媒抽出プロセスに比べ、抽出試薬量にして1/50の、装置体積にして1/10の軽減がそれぞれはかれることを報告している³⁾。さらに、その分離濃縮機構を明らかにするために、Gaの透過流束に及ぼす諸因子の影響について綿密な検討を行い、その結果、以下のことが明らかとなった⁴⁾。

- 1) 原液を1/2に希釈した溶液を外水相に用いることにより、ほぼ10分で実工程と同様の濃縮を行うことが可能である。
- 2) Gaの抽出速度は、Gaの分配比に影響を与える諸因子によって大きく変化する。すなわち、
 - a) 外水相硫酸イオン濃度に大きく影響され、硫酸イオン濃度を減じることにより

抽出速度が増加する。

b)外水相Alイオン濃度に大きく影響され、Alイオン濃度の増加により抽出速度の加速効果が観察された。

3) 乳化液膜法でのGaの抽出速度を支配している抵抗は、油膜内拡散抵抗もしくは正抽出側界面反応抵抗である。

このうち、2)に関しては、キャリアーである2-ブロモデカン酸とGaの抽出反応に関する抽出平衡定数、抽出速度定数などのデータを得ることが不可欠である。そこで、Ga単独系での平衡論、速度論的考察からこれらのデータ並びに抽出機構について知見を得ることが出来³⁾、さらに本研究で対象としているような非常に多量の夾雑物を含むような水溶液中からのGaの抽出挙動に関しては、夾雑物がGaの抽出に与える影響が多であることから、これら共存物質のGaの抽出に及ぼす影響について検討を行った過程で、硫酸イオンおよびAlイオンがGaの抽出に影響を与えることが判明した³⁾。そのうち前者については水相内でGaと錯体を形成し、これが2-ブロモデカン酸との抽出反応において一種のマスキング剤的な働きを示し、これによりGaの抽出が妨害されることを既に報告している³⁾。また、後者のAlイオンが与える影響については本研究の第2章において検討を行い、抽出平衡についてはGaとAlを含む混合金属錯体の形成によるGaの共抽出により、また抽出速度に関してはAlイオンがGaに配位できる能力を有するアニオンと錯体を形成し、これにより結果的に遊離のGa³⁺イオン濃度が増加することで、それぞれ実験結果を説明できることが判明した。

しかしながら1)の乳化液膜法において外水相を希釈することによりGaの抽残率が低下する現象についてはその詳細は不明であった。そこで本章では、原料溶液を希釈した溶液を外水相として用いて乳化液膜法によるGaの抽出操作を行い、このときのGaの膜透過機構について考察を行い、Gaの抽出挙動について検討を行った。

3. 2 実験

3. 2. 1 実験系

本研究で用いた油相、外水相、内水相それぞれの組成をTable 3-1に示す。外水相は実プロセスの硫酸浸出液の模擬液である^{3, 4)}。抽出剤である2-ブロモデカン酸(2BDA)は、Flukaから購入したものを精製せずそのまま使用した。油相は2BDAと界面活性剤であるSpan 80 (和光純薬工業(株)製)をn-octane (関東化学(株)製)に溶かしたものをを用いた。また、金属硫化物のうち、Al、Zn塩に関しては関東化学(株)特級をそのまま蒸留水に溶かして用い、Ga、In塩に関しては金属Ga、Inを硫酸と硝酸の割合が9対1の混酸に加熱しながら溶解させその後余分な硝酸を加熱除去

して硫酸塩とした後、これを蒸留水に溶かして所定の濃度に調製した。

なお、外水相の希釈によるGaの抽出速度の影響を調べる際にはTable 3-1の外水相溶液を3/5、1/2、2/5、1/5にそれぞれ希釈した溶液を外水相として用いた。なお、全ての実験において外水相pHは硫酸、もしくはアンモニアを添加することにより初期pHが3.2となるように調節した。なお、pH緩衝液は使用しなかった。

Table 3-1 experimental conditions

inner phase	H ₂ SO ₄ 1.0mol/dm ³ volume 0.0125dm ³	
organic phase	extractant:2-bromodecanoic acid(2BDA) 9.6x10 ⁻² mol/dm ³ surfactant: Span80 4vol% solvent:n-octane volume:0.125dm ³	
outer phase	ZnSO ₄ 0.48mol/dm ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ 0.34mol/dm ³ Ga ₂ (SO ₄) ₃ 2.2x10 ⁻³ mol/dm ³ In ₂ (SO ₄) ₃ 1.2x10 ⁻³ mol/dm ³ volume:0.5dm ³ pH=3.2	

3. 2. 2 実験装置および実験方法

3. 2. 2. 1 乳化液膜法

実験に使用した攪拌槽の概略をFig. 3-1に示す。W/Oエマルションは油相、内水相を25cm³ずつ100cm³トルビーカーに取った後、298K恒温下でラボディスペーザーにて30分間6000r.p.mにて攪拌して調整し、その後、30分間静置した後抽出実験に使用した。

このW/Oエマルション25cm³をあらかじめ240r.p.mで攪拌した外水相500cm³中にホールピペット

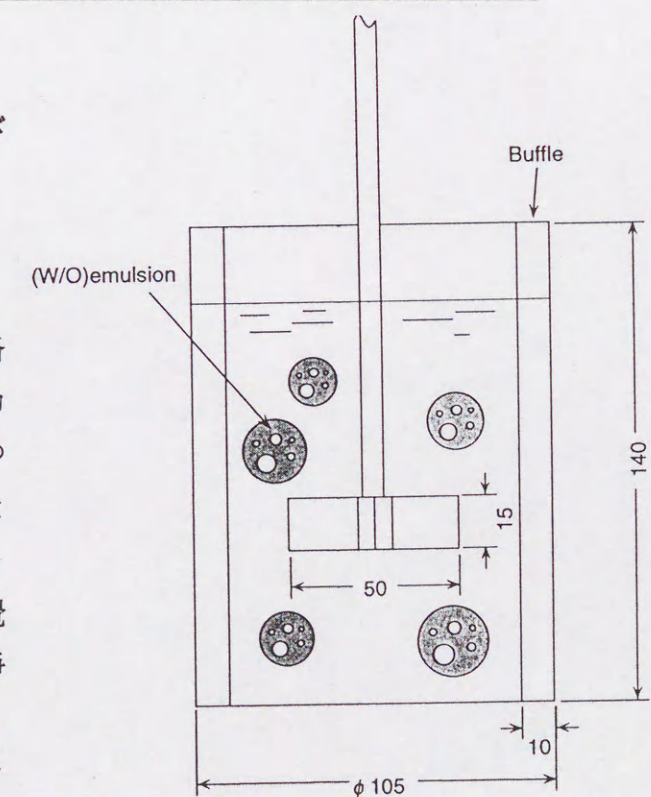


Fig. 3-1 Experimental apparatus.

にて滴下することにより抽出操作を開始した。その後一定時間毎に5cm³サンプリングし、静置もしくは2500r.p.mにて遠心分離して外水相とW/Oエマルション相を分離した後、外水相金属イオン濃度をICP発光分析装置（島津製作所製、ICPS-2000）にて測定し抽残率を求めた。なお実験は298K恒温下で行った。なお、抽出操作時のW/Oエマルション粒径(Sauter径)は約0.5mmである⁴⁾。

3. 2. 2. 2 抽出平衡および抽出速度

乳化液膜法におけるGaの透過速度に及ぼす外水相（被抽出液）の希釈の影響について検討を行う目的で、Table 3-1 に示した組成の溶液（原液系）およびそれを希釈した溶液のそれぞれを被抽出液として抽出平衡および抽出速度の測定を試みた。実験装置および実験方法は第2章で示した方法と同様である。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 乳化液膜法によるGaの抽出に及ぼす外水相希釈の影響

Fig. 3-2にTable 3-1 で示した組成の溶液を外水相とした場合（以後原液(1/1)系とする）、及び、この溶液を3/5、1/2、2/5、1/5にそれぞれ希釈した溶液（以後原液(3/5)系、原液(1/2)系、原液(2/5)系、および原液(1/5)系とする）を外水相とした場合のGaの抽残率の経時変化を示す。溶液を希釈せずに用いた場合、Gaの50%抽出までに約15分必要で、かつ25分経過後でもGaはその約63%が抽出されたにすぎない。一方原液(3/5)系と原液(1/2)系では50%抽出に要する時間は約5分で、また25分経過後、Gaの約74%が抽出されている。なお、原液(2/5)系、および原液(1/5)系では、初期においては抽残率が下がるものの、その後抽残率はあまり低下しなくなっている。この時、時間の経過と共にW/Oエマルションが不安定になっており、抽出終了後W/Oエマルションの含水率を調べたところ、かなりの膨潤が認められた。ここでは内部水相中の酸濃度を一定としているため、これらの実験系では液膜の両側でかなりの浸透圧差が生じており、これに基づく内水相への水の透過、あるいは膨潤したエマルションの破壊に伴う内水相中の酸の外水相への漏出等により、Ga移動の駆動力である内外水相間のプロトン濃度差が他の実験系に比べ低下するためと思われる。

さらに、この抽出実験結果から、Gaの初期透過流束値 J_{Ga} [mol/dm²·s]を求めた。Fig. 3-3に J_{Ga} と外水相初期Ga全濃度 $C_{Ga, f, T}$ [mol/dm³]の関係を示す。ここで J_{Ga} は、 J_{Ga} が $C_{Ga, f, T}$ に比例するものとして $C_{Ga, f, T}$ の抽出初期における経時変化から算出したものである。また図中のプロットは各々Fig. 3-2のプロットと対応している。これより原液(1/5)系から原液(3/5)系については、 J_{Ga} はほぼ $C_{Ga, f, T}$ の1次に比例していること、およ

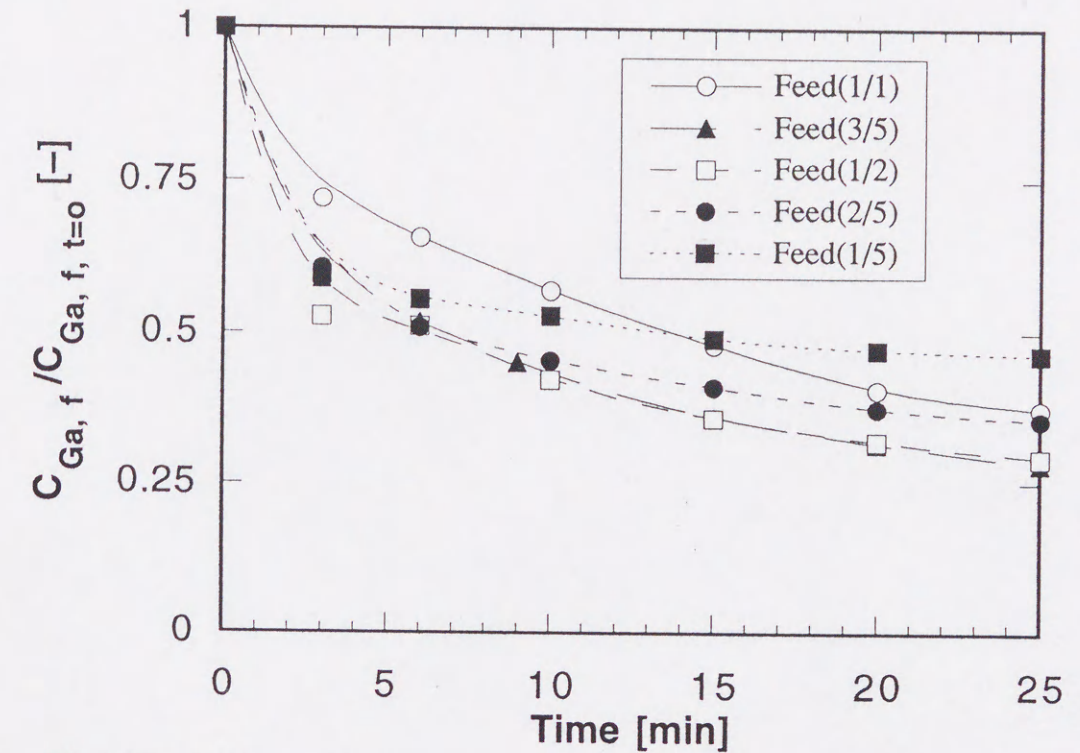


Fig. 3-2 Effect of dilution of feed soln. on extraction of Ga in liquid surfactant membrane system.

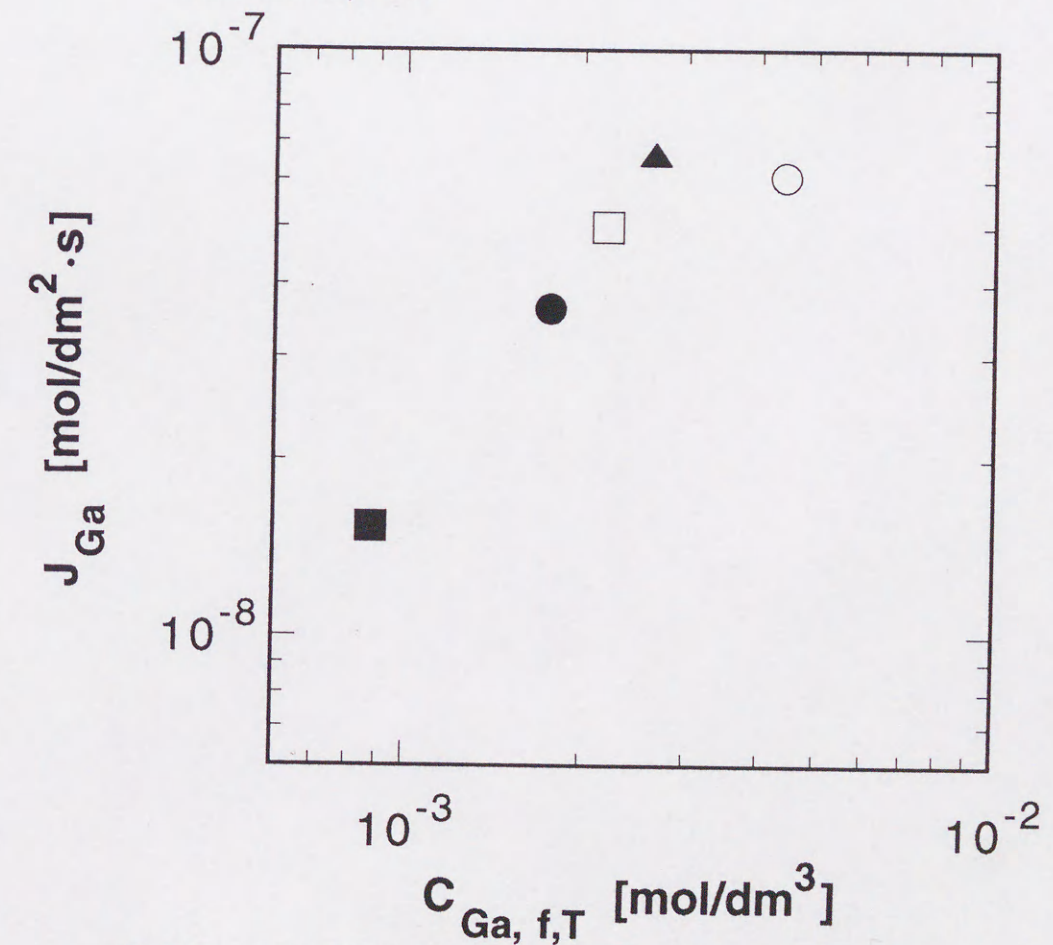


Fig. 3-3 Relation between total Ga concentration of feed. soln., $C_{Ga, f, T}$, and mass flux of Ga, J_{Ga} .

び原液(3/5)系と原液(1/1)系で J_{Ga} の値にほとんど相違がないことがわかる。

これらの結果から、原料溶液をそのまま外水相として用いた場合は処理量は少なくて済むもののGaの回収率は低い。一方、原料溶液を3/5程度に希釈した場合は処理量が増大するものの $C_{Ga,f,T}$ が低いのに関わらず J_{Ga} が同程度となっているため、Gaの回収率は高くなる。

そこで、次にFig. 3-2に示したGaの乳化液膜による抽出実験時のGaの膜透過機構について検討を行う際に必要な知見を得る目的で、原液系および原液を希釈した系の各々について抽出平衡を調べ、さらに平界面接触型攪拌槽によりこれらの系におけるGaの正抽出速度の測定を行った。また、外水相の溶液組成を変えて乳化液膜実験を行い、第2章に示した以外の共存物質が乳化液膜法によるGaの抽出挙動に影響を与える可能性についても検討を行った。

3. 3. 2 Gaの分配率に及ぼす外水相希釈の影響

Fig. 3-4 にTable 3-1 で示した外水相（原液(1/1)系）およびそれを希釈した系を被抽出液に、液膜相を油相としてそれぞれ用いた場合のGaの分配率を示す。被抽出液中の全イオン濃度が希薄な系ほどGaの分配率が低い傾向が得られた。

3. 3. 3 Gaの抽出速度に及ぼす外水相希釈の影響

Table 3-1 で示す組成の溶液およびそれを半分に希釈したものを水相として用い、油相としてTable 3-1 の液膜相を用いた場合におけるGaの正抽出速度について検討を行った。原液(1/1)系と原液(1/2)系におけるGaの実験結果をFig.3-5に示す。ここでは両者に著しい相違は認められなかった。Gaの正抽出速度に関しては次式が成立する。

$$R_f = k_f \frac{[Ga^{3+}]^2 [(HR)_2]^3}{[H^+]^6} \quad (3-1)$$

第2章で述べたように本研究の系では被抽出液中に共存する硫酸イオンがGaと錯体を形成するため、 $[Ga^{3+}]$ は $C_{Ga,f,T}$ と等しくない。そこで、両者の間に次式で定義される関係が成り立つものと仮定する。

$$[Ga^{3+}] = \beta C_{Ga,f,T} \quad (3-2)$$

本研究の実験系では係数 β と水相硫酸イオン全濃度 $[SO_4]_{f,T}$ に関して、次の関係が成り立つことが判明している⁴⁾。

$$\beta = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{[SO_4]_{f,T}} \quad (3-3)$$

従って、

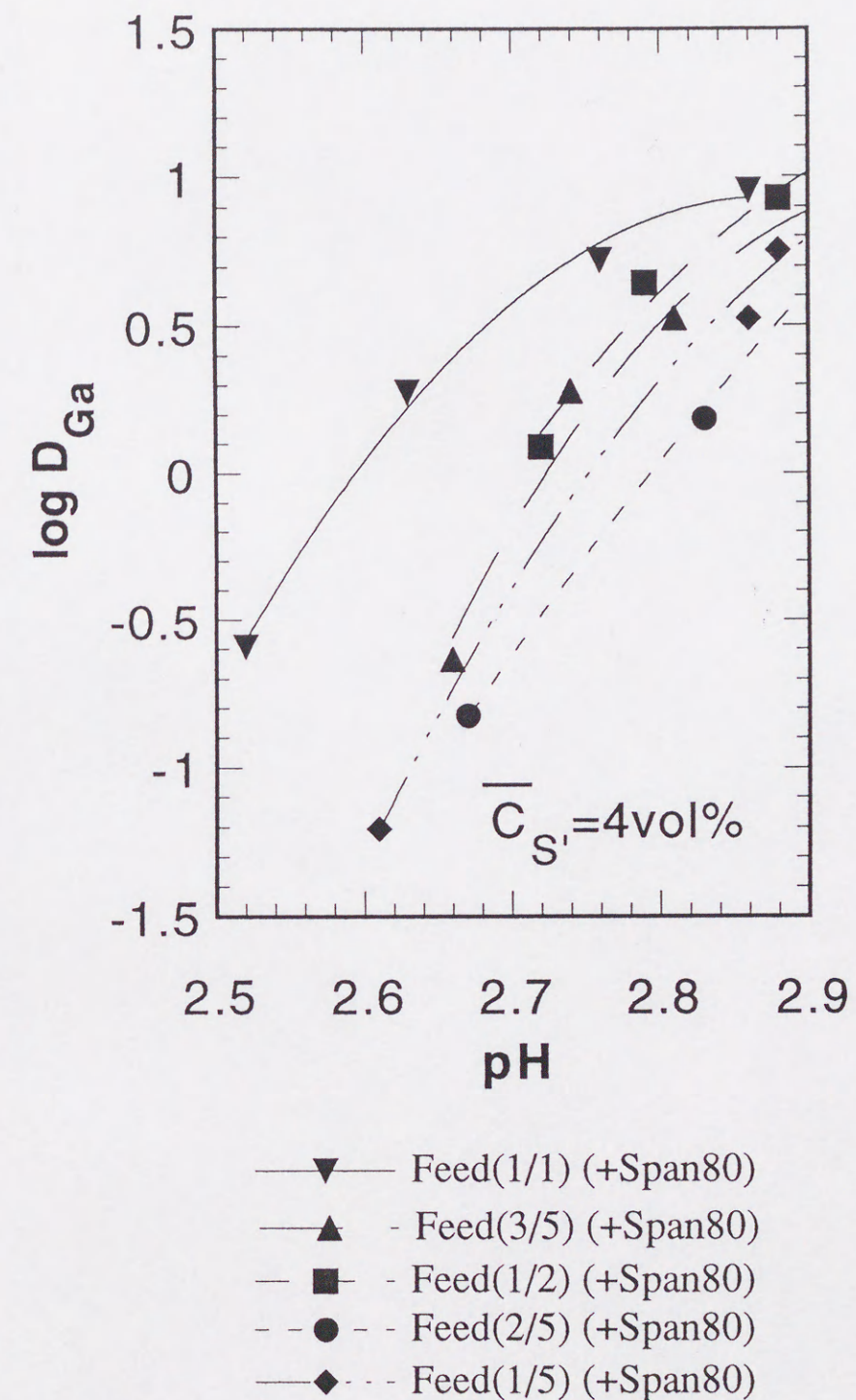


Fig. 3-4 Effect of dilution of feed soln. on distribution ratio of Ga.

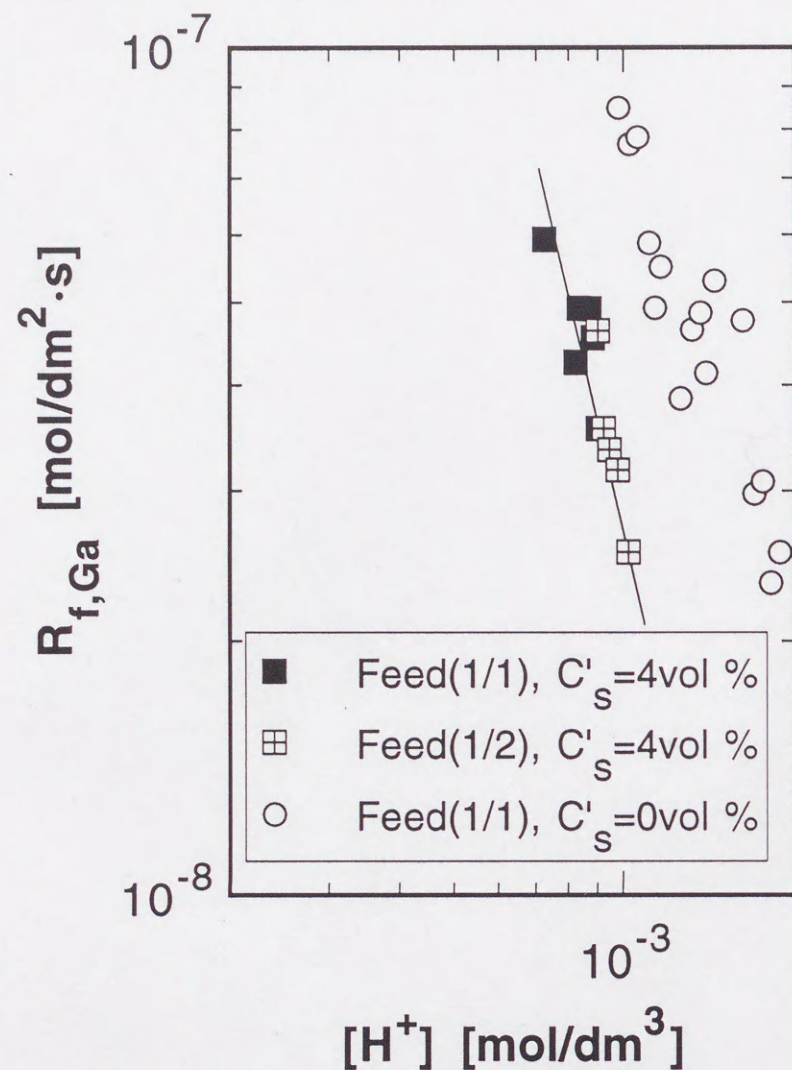


Fig. 3-5 Effect of dilution of feed soln. on forward extraction rate of Ga.

$$R_f = k_f \frac{6.0 \times 10^{-3} C_{Ga,f,T}^2 [\overline{(HR)}_2]^3}{[SO_4]_{f,T}^2 [H^+]^6} \quad (3-4)$$

(3-4)式より、水相を希釈しても $C_{Ga,f,T}$, $[SO_4]_{f,T}$ 共に同じ割合で減少するため、両者の間で正抽出速度に相違が生じない。

なお、参考のために Span 80 が共存していない場合の原液(1/1)系の Ga の正抽出速度値も同じ図に示すが、Span 80 が存在している場合の方が抽出速度は低下した。これは界面活性剤である Span 80 が反応場である油水界面に強く吸着し、これにより抽出速度が減少するものと考えられる^{6,7)}。

3. 3. 4 乳化液膜法による Ga の抽出挙動に及ぼす外水相共存カチオンの影響

ここでは、外水相の希釈による Ga イオンの回収率の増大が本研究で用いた外水相溶液に固有のものか否かを検討するため、第 2 章で示したように Al が Ga の抽出反応に影響を及ぼすことと、また硫酸イオンが Ga と水相内錯体を形成することにより Ga の抽出を妨害すること⁴⁾を考慮し、これら Ga の抽出反応に影響を与える共存イオン濃度は変えずに、Al イオン以外の外水相共存カチオンである Zn イオンの代わりに一価のカチオンである Na の硫酸塩 (Na_2SO_4)、もしくは二価のカチオンである Mg の硫酸塩 ($MgSO_4$) を全硫酸イオン濃度が原液(1/1)系および原液(1/2)系と等しくなるように添加した系 ((Al-Na)- SO_4 系、および、(Al-Mg)- SO_4 系とそれぞれ略す) の各々の場合における乳化液膜法による Ga の抽出挙動について検討を行った。

(Al-Na)- SO_4 系における外水相の希釈が Ga の抽出に及ぼす影響を Fig. 3-6 に示す。残存率の絶対値は Fig. 3-2 とは異なるものの、原液(1/1)系および原液(1/2)系と同様の傾向、すなわち外水相の希釈により Ga の残存率が低下している。

次に (Al-Mg)- SO_4 系において同様の考察を行った結果を Fig. 3-7 に示す。ここでも (Al-Na)- SO_4 系と同様、Ga が原液(1/1)系および原液(1/2)系と同様の抽出挙動をとることが分かる。外水相の溶液組成を変えても同様の抽出挙動が得られたことより、Al イオンあるいは硫酸イオン以外の共存物質は Ga の抽出に関与しないことが示された。

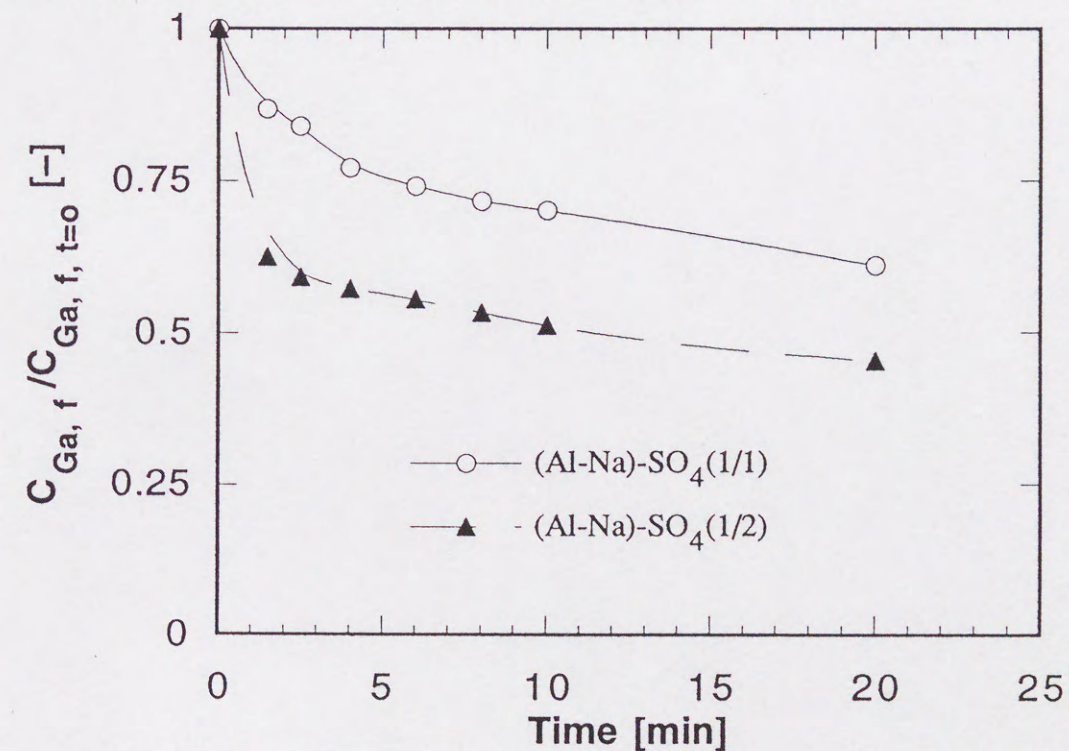


Fig. 3-6 Effect of dilution of feed soln. on extraction of Ga in liquid surfactant membrane system, (Al-Na)- SO_4 sys.

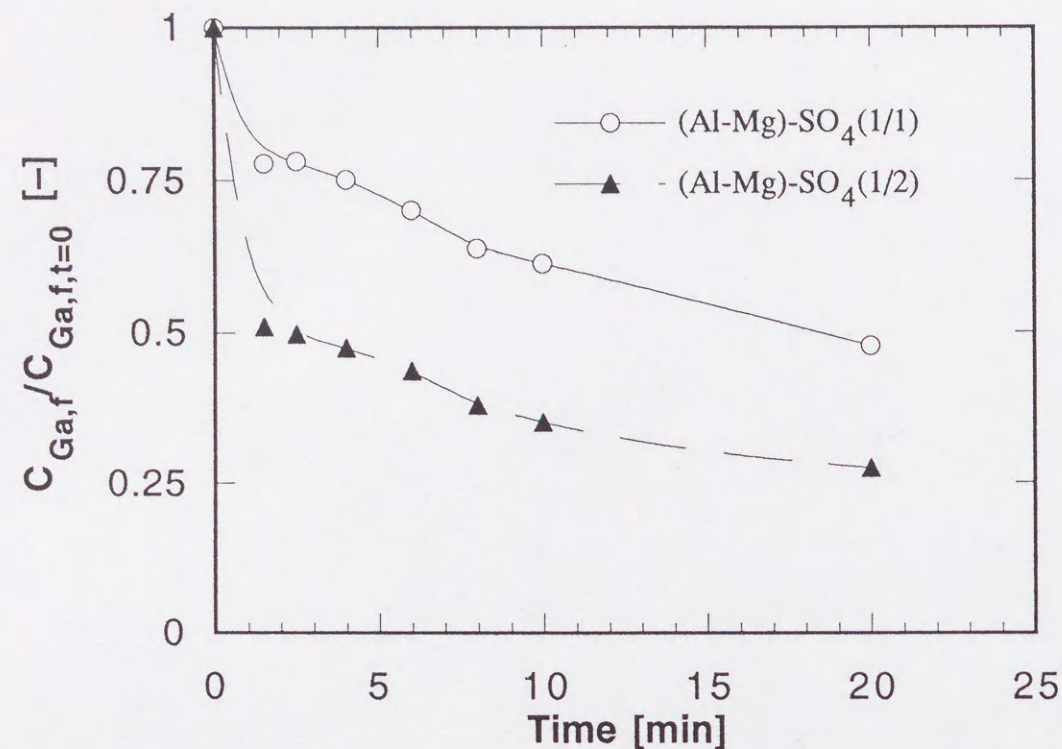


Fig. 3-7 Effect of dilution of feed soln. on extraction of Ga in liquid surfactant membrane system, (Al-Mg)-SO₄ sys.

3. 3. 5 乳化液膜法によるGaの透過挙動の解析

原液(1/1)系およびそれを希釈した溶液系からの乳化液膜法によるGaの抽出に対して、これまで得られた知見を元にGaの膜透過機構に関して検討を試みた。

本研究の実験系における液膜を挟んでの各化学種の濃度分布はFig. 3-8のように表される。ところで、乳化液膜法によるGaの膜透過機構をGaイオンとプロトンとの移動について考えると、次に示すような5つの素過程に分けられる。

- 1) 被抽出側水相境膜におけるGaイオンとプロトンの拡散
- 2) 被抽出液側界面におけるGaイオンとキャリアである2-ブロモデカン酸との正抽出反応
- 3) 液膜相（油相）内におけるGa抽出錯体および抽出試薬の拡散
- 4) 逆抽出側界面における逆抽出反応
- 5) 逆抽出側水相境膜におけるGaイオンとプロトンの拡散

そこで、律速段階が1つの過程であるとして、抽出初期におけるGaの膜透過機構について考察を行い、Fig.3-3の実験結果の考察を試みた。ところで、ここで示した

ような5つの素過程を考えた場合、本研究の系においては、内水相が微小水滴であることより、5)の過程は無視できるものと思われる。また、4)の過程に関して本研究所では抽出剤濃度が $9.6 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ と低く、それに対して内水相H₂SO₄濃度が 1.0 mol/dm^3 と十分高いことより無視できるものと考えられる。従ってGaの膜透過の律速段階としては1)から3)の各段階が考えられる。そこで、次にこの1)から3)の各段階が律速段階であると仮定した場合の J_{Ga} を概算し、これと実験値の比較を行うことにより膜透過機構の解明を試みた。

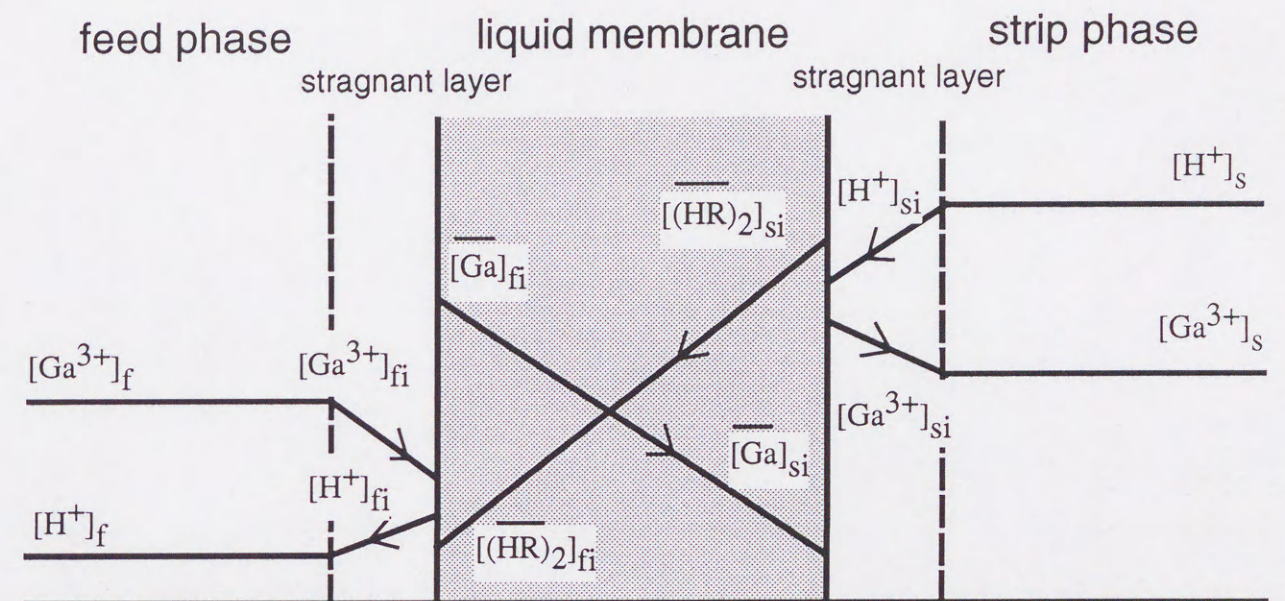


Fig. 3-8 Concentration profiles of Ga and proton in the liquid membrane system.

1) Gaの膜透過の律速段階が被抽出液側境膜拡散律速の場合、 J_{Ga} は次のようになる。

$$J_{\text{Ga}} = k_{\text{Ga}^{3+}} ([\text{Ga}^{3+}]_f - [\text{Ga}^{3+}]_{fi}) \quad (3-5)$$

ここで、 $[\text{Ga}^{3+}]_f$ 、 $[\text{Ga}^{3+}]_{fi}$ は被抽出液側、および被抽出液側界面におけるGa濃度であり、 $k_{\text{Ga}^{3+}}$ はGaイオンの被抽出液（水相）側境膜物質移動係数である。正抽出反応が十分早いとみなすと $[\text{Ga}^{3+}]_{fi} = 0$ とでき、従って、

$$J_{\text{Ga}} = k_{\text{Ga}^{3+}} [\text{Ga}^{3+}]_f = k_c C_{\text{Ga},f,T} \quad (3-6)$$

ここで、 k_c は攪拌槽内分散液滴連続相側物質移動係数を、 $C_{\text{Ga},f,T}$ は被抽出液（原料液）全Ga濃度をそれぞれ表す。ここでは k_c は次式を用いて推算した⁸⁾。

$$\frac{k_c d_T}{D_c} = 0.052 \left(\frac{d_R^2 N \rho_c}{\eta_c} \right)^{0.833} \left(\frac{\eta_c}{\rho_c D_c} \right)^{0.5} \quad (3-7)$$

ここで、 d_R ：攪拌翼径[m]、 d_T ：攪拌槽径[m]、

D_c ：連続相溶質（この場合は Ga^{3+} ）の拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、

N ：攪拌回転数 $[\text{1/s}]$ 、 ρ_c ：連続相密度 $[\text{kg/m}^3]$ 、 η_c ：連続相粘度 $[\text{kg/m}\cdot\text{s}]$

2) Ga の膜透過の律速段階が液膜相内拡散律速の場合、 J_{Ga} は次のように表される。

$$J_{\text{Ga}} = \bar{k}_{\text{Ga}} (\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{fi}} - \bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{si}}) \quad (3-8)$$

ここで、 $\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{fi}}$ 、 $\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{si}}$ は正抽出側界面および逆抽出側界面の Ga 錯体濃度を、 \bar{k}_{Ga} は Ga 錯体の液膜相（油相）側境界膜物質移動係数をそれぞれ表す。逆抽出側反応が十分早いものとする $\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{si}}=0$ となる。また $\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{fi}}$ は Ga の分配比 D_{Ga} と $[\text{Ga}^{3+}]_{\text{fi}}$ を用いて表現でき、さらに水相側境界膜拡散抵抗も無視できるものとする $\bar{C}_{\text{Ga}}]_{\text{fi}}$ は被抽出液相バルク濃度 $[\text{Ga}^{3+}]_{\text{f}}$ に等しくなるから、

$$J_{\text{Ga}} = \bar{k}_{\text{Ga}} D_{\text{Ga}} [\text{Ga}^{3+}]_{\text{f}} \quad (3-9)$$

ここで、3. 3. 3の場合と同様、 $[\text{Ga}^{3+}]_{\text{f}}$ は $C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}}$ の間に次式で定義される関係が成り立つ。

$$[\text{Ga}^{3+}]_{\text{f}} = \beta C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}}, \quad \beta = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{[\text{SO}_4]_{\text{f}, \text{T}}} \quad (3-10)$$

従って、

$$J_{\text{Ga}} = \bar{k}_{\text{Ga}} D_{\text{Ga}} (\beta C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}}) = 6.0 \times 10^{-3} \cdot \bar{k}_{\text{Ga}} \cdot D_{\text{Ga}} \frac{C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}}}{[\text{SO}_4]_{\text{f}, \text{T}}} \quad (3-11)$$

ここで、 J_{Ga} を求めるためには分配比 D_{Ga} と Ga 錯体の油相側境界膜物質移動係数 \bar{k}_{Ga} が必要である。このうち D_{Ga} は3. 3. 2で示した実測値を用いた。また、 \bar{k}_{Ga} は、抽出初期であるため第2章で述べたように Ga 錯体の形を4量体として考えると、次のように表される。

$$\bar{k}_{\text{Ga}} = \frac{\bar{D}_{\{\text{GaR}_2(\text{OH})\}_4}}{\delta} \quad (3-12)$$

ここで、 $\bar{D}_{\{\text{GaR}_2(\text{OH})\}_4}$ と δ は Ga 錯体の拡散係数、および液膜内有効拡散距離を表す。ここでは $\bar{D}_{\{\text{GaR}_2(\text{OH})\}_4}$ は2. 3. 2. 1で算出した値と同様とした。また δ はFig. 3-3に示した J_{Ga} と油膜内拡散を律速とした場合の J_{Ga} の計算値が最もよく一致するように $\delta = 33 \mu\text{m}$ とした。本章で使用した乳化液膜の内部水滴径は約 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ であり³⁾、得られた δ の値は妥当なものと思われる。

3) 律速段階が正抽出側反応律速である場合、 J_{Ga} は次のようになる。

$$J_{\text{Ga}} = R_f \quad (3-13)$$

ここで、 R_f は Ga の正抽出速度を表す。ここではFig. 3-5に示した原液(1/1)系と原液(1/2)系の Ga の正抽出速度の実測値をそのまま用いた。

以上の考察から、各透過過程が律速であるとした場合の J_{Ga} を算出し、これとFig. 3-3に示した J_{Ga} の実験値との比較を行った。その結果をFig. 3-9に示す。律速段階として油膜内拡散律速を仮定した場合、実験結果と良好な一致を見ることがわかる。また、 $C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (原液(3/5)系)と $C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (原液(1/1)系)の透過流束値と Ga の正抽出速度の実験値がほぼ等しいことより、この領域で膜透過の律速段階が液膜内拡散律速から正抽出反応律速へと移行している可能性もあるものと思われる。この場合でも3. 3. 3で考察したように原料溶液の希釈時には Ga の正抽出速度は $C_{\text{Ga}, \text{f}, \text{T}}$ に関係なく一定である。従って、以上の考察により本実験系における乳化液膜による Ga の抽出挙動が膜透過機構の解明を通じて明らかになったと言える。

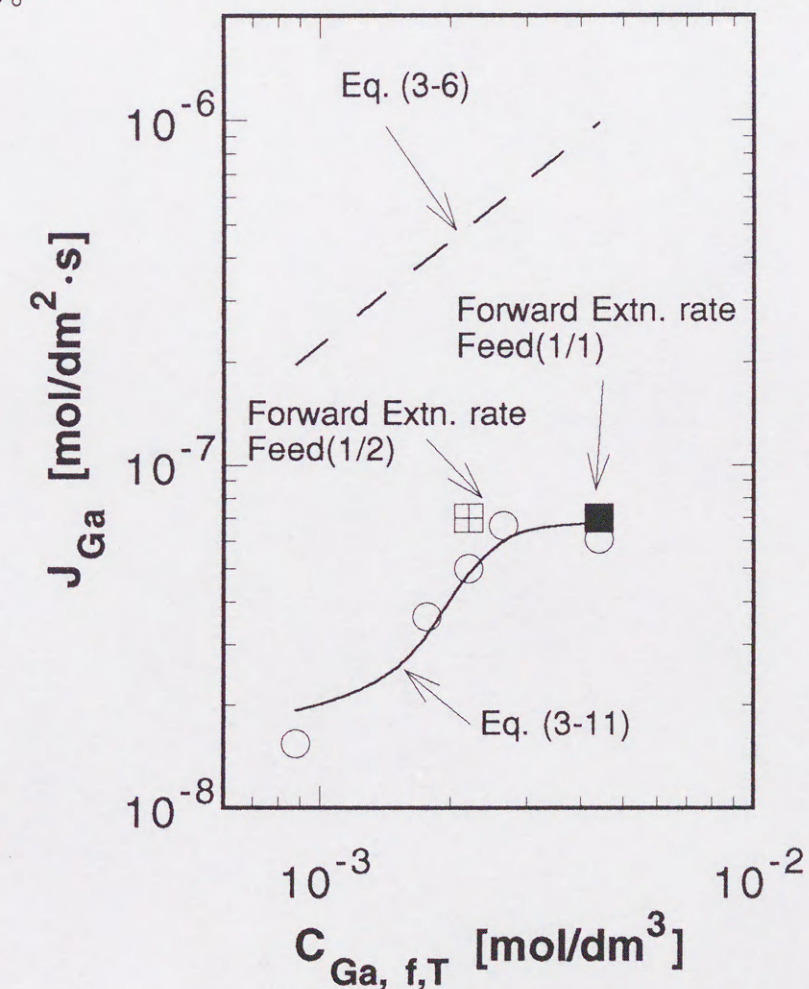


Fig. 3-9 Comparison between observed and calculated values of J_{Ga} .

3. 4 結言

乳化液膜法によるGaの抽出において、外水相の希釈によりGaの抽出率が增大する現象について検討を行った。

乳化液膜法におけるGaの初期透過流束と外水相全イオン濃度の関係を調べ、原料溶液中の全イオン濃度が增大してもGaの初期透過流束値が一定となるために上述の現象が生じることがわかった。またGaの膜透過過程について検討を行う目的で、原料溶液系でのGaの分配率および界面における反応速度を測定し、これらの結果を用いて液膜透過の律速段階を仮定してGaの透過流束を求め、実験値との比較を行った。

その結果、Ga透過の律速段階が液膜内拡散律速である、あるいは外水相全イオン濃度が高くなると液膜内拡散律速から正抽出側反応律速へと移行するものであるとすると実験結果をよく説明できることを明らかにした。

ところで、本研究で対象としたような比較的高濃度のイオンを含む溶液においては一般にpHの調整が困難であり、プロトン濃度差を駆動力とする溶媒抽出法を適用する際に問題となる。今回乳化液膜法で、原料溶液を希釈することより、希釈しない場合に比べて同等程度の透過流束が得られることがわかったが、これを利用することにより、常法より少ない酸消費量で同等の抽出を得ることが出来る等の工業的な応用が考えられ、このような観点から積極的な展開が望まれる。

使用記号

C_i	= concentration of chemical spaces i	[mol/dm ³]
C_s'	= concentration of Span80	[vol %]
D_M	= distribution ratio of metal	[-]
$(HR)_2$	= dimer form of extractant(2-BDA)	
J_{Ga}	= mass flux of Ga	[mol/dm ² ·s]
k_c	= mass transfer coefficient in contiuous phase	[cm/s]
k_f	= apparent forward extraction rate constant	[mol ² /dm ⁵ ·s]
$k_{Ga^{3+}}$	= mass transfer coefficient of Ga ³⁺ ion in water phase	[cm/s]
\bar{k}_{Ga}	= mass transfer coefficient of Ga-2BDA complex in organic(membrane) phase	[cm/s]
k_r	= apparent reverse extraction rare constant	[dm ^{2.5} /mol ^{0.5} ·s]
R_f	= forward extraction rate of Ga	[mol/dm ² ·s]
β	= activity coefficient of Ga with respect to corresponding total Ga concentration difined by Eq. (3-2)	[-]
δ	= effective thickness of liquid membrane	[μ m]
<Subscripts>		
f	= feed	
Ga	= gallium	
i	= interface	
s	= strip	
SO ₄	= sulfate ion	
T	= total value	
<Superscript>		
—	= organic phase	

引用文献

- 1) Li, N. N.: U. S. Pat. 3410794 (1968)
- 2) 梶田 均: 化学装置, **30**, July 95 (1988)
- 3) 庄野 厚、秋葉 巖、今石宣之、藤縄勝彦、宝沢光紀: 化学工学論文集, **15**, 526 (1989)
- 4) 庄野 厚、佐藤正秀、宝沢光紀: *ibid*, **18**, 607 (1992)
- 5) Shono, A, M. Sato and M. Hozawa: *Proc. ISEC 90, A*, 973 (1992)
- 6) 今井正直、古崎新太郎: 化学工学論文集, **13**, 355 (1987)
- 7) 高橋勝六、大坪藤夫、竹内 寛: *ibid*, **8**, 399 (1982)
- 8) Barker, J. J. and R. E. Treybal: *A. I. Ch. E. j.*, **6**, 289 (1965)

第4章 交流高電圧印加によるW/Oエマルションの連続式解乳化

4. 1 緒言

乳化液膜法による分離・濃縮プロセスは、乳化、抽出、そして解乳化の各工程からなっており、本プロセスを構築するためには、乳化、抽出工程はもちろんのこと、最終段階である解乳化工程、すなわちW/Oエマルションを回収した後、何らかの方法によってW/Oエマルションを目的物質を濃縮した内部水相と乳化、抽出工程に再利用可能な油相とに分離する操作を安定に行う必要がある。W/Oエマルションの解乳化は、通常、外部から何らかのエネルギーを供給することにより実現可能であり、例えば、W/Oエマルションの加熱などの熱エネルギー、遠心力などの機械的エネルギー、高電圧印加などの電氣的エネルギー、あるいは解乳化剤の添加等の化学的エネルギー等を用いることが考えられる。しかしながら、乳化液膜法では回収油相を再利用するという制限から解乳化剤の添加は好ましくなく、また、安定な抽出操作を行うためにはW/Oエマルションがかなり安定である必要があり、このようなW/Oエマルションを加熱、遠心分離等で解乳化するのは困難である。このような点から現在、乳化液膜法におけるW/Oエマルションの解乳化手段としては電氣的解乳化法によるものが一般的に考えられており、この方法を用いたW/Oエマルションの解乳化に関する研究が多く行われている。

しかしながら、これらの研究の多くは回分式装置によるW/Oエマルションの解乳化に関して検討を行っており、乳化液膜プロセスの実用化に当たっては、回分式操作に加えて連続式操作による解乳化に関する知見が必要となってくるものと思われるが、連続式解乳化装置によるW/Oエマルションの解乳化に関して検討を行った例は多くない。また、回分式実験では解乳化槽内に投入したW/Oエマルション相を攪拌することより解乳化速度が増大することが知られているが、連続式操作においてこのような検討を行った例は見あたらず、さらに、解乳化装置にかける電場の種類（平等電場、不平等電場）の違いが解乳化に及ぼす影響について考察を行った例も見あたらない。

そこで、本章では、安定な電氣的連続式解乳化プロセスの構築を目標として、比較的構造が簡単で、実用化に適すると思われる槽型の交流高電圧印加解乳化装置を用いて、W/Oエマルションの連続式解乳化操作に関して考察を行った。ここでは、解乳化効率を示すパラメーターとして、解乳化が安定に行える最大W/Oエマルション入口流量を取り¹⁾、装置内に投入したW/Oエマルションを攪拌すること、電場形状の違い、具体的には槽内壁にステンレス円筒網を設置することや不平等電場と平等電場下でのW/Oエマルションの解乳化効率の変化について実験的に検討を行った。

4. 2 実験

4. 2. 1 実験系

実験に使用したW/Oエマルションには、油相として界面活性剤Span80を4vol.%含むケロシン溶液を、水相として3wt.%NaCl水溶液をそれぞれ用いた。W/Oエマルションは、油相、水相各1 dm³をとり、これを25℃恒温下で乳化時間30分、攪拌速度11,000r.p.mでラボディスパーザー（三田村理研（株）製）にて乳化操作を行うことにより調製し、その後、作成したW/Oエマルションを25℃恒温下で30分間静置した後、実験に使用した。

なお、作成W/Oエマルションの平均内部水滴径を遠心式自動粒度分析装置（堀場製作所（株）製、CAPA-500）で測定したところ平均粒子径は1.6μmであった。また、油相含水率は、カールフィッシャー自動水分測定装置（三菱化成（株）製）を用いて重量基準の水分濃度を測定することより決定した。本研究で使用したW/Oエマルションでは含水率は53wt%であった。また、入口W/Oエマルション流量はメスシリンドーにより入口でのW/Oエマルションをサンプリングすることより求めた。

以上示した方法により調整したW/Oエマルションをポンプにて解乳化槽内に投入し、交流高電圧を印加することにより解乳化を開始した。

4. 2. 2 実験装置および実験方法

実験装置の概略をFig. 4-1(a)に示す。解乳化槽は内径89mm、高さ250mmのガラス製円筒型容器で、あらかじめ塔底より50mmの高さまで水相と同じ組成の塩化ナトリウム水溶液を投入した後、4. 2. 1で示した方法により作成したW/Oエマルションをポンプにて解乳化槽に送入了。このW/Oエマルションに、内部に銅線を挿入し、飽和食塩水を満たした直径10mmの棒状のガラス製絶縁電極にて交流高電圧を印加して連続式解乳化操作を行なった。交流高電圧電源は50Hz, 100Vの商用電源を用い、スライダックとネオントランスで所定の電圧まで昇圧した。

なお、W/Oエマルションの供給位置は、絶縁電極と水相の中間の位置とした。これは、W/Oエマルションの解乳化を行うに際して、この位置がもっとも解乳化の効率がよいことがすでに示されていること^{1,2)}、並びに、解乳化操作の経過により電極間でW/Oエマルション濃縮相が形成され解乳化を困難にすること^{3,4)}を防ぐためである。なお、全ての実験においてW/Oエマルション供給位置は一定とした。

解乳化操作により生成した油相及び水相のうち、油相は塔頂よりオーバーフローさせることにより、また、水相はレベルコントローラーと電磁弁により、水面高さ

を塔底から50mmと一定に保ちながら解乳化槽より流出させた。

W/Oエマルション相を攪拌することによる解乳化効率の変化を調べるために、解乳化槽内にステンレス製、もしくはアクリル製攪拌翼を挿入して実験を行った時の解乳化槽の概略をFig. 4-1(b)に示す。ステンレス製攪拌翼を使用した場合、装置内の電位勾配を大にする目的で、攪拌翼をアースし接地型電極の一部とした。印加側の絶縁電極はFig. 4-1(a)と同様である。

次に、電場形状を変化させる目的でFig. 4-1(a)の絶縁電極の周りに円筒型のステンレス網（メッシュ間隔4mm）を設置し、これを接地側電極として解乳化操作を行った。この時の解乳化槽の概略をFig. 4-1(c)に示す。実験の際には円筒型電極の直径 d_e [mm]が30、60、80、および解乳化槽外壁に沿って設置した89mmの4種類のものを使用した。

さらに、電場形状をほぼ平等電場とする目的で、印加側電極としてエポキシ樹脂（商品名：アラルダイト）でコーティングした銅製の平板状絶縁電極を用いて解乳化操作を行った。この時の解乳化槽の概略をFig. 4-1(d)に示す。

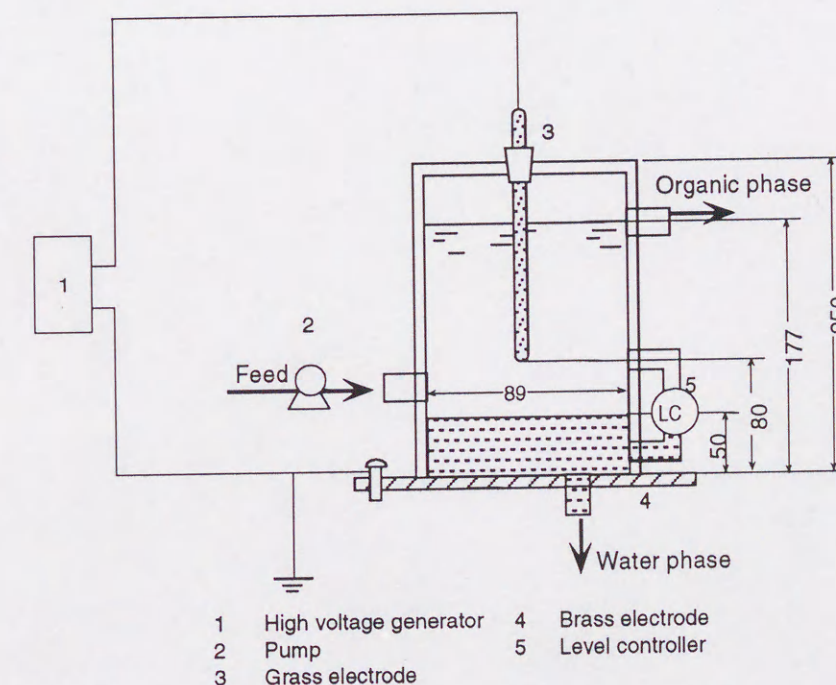


Fig. 4-1(a) Experimental apparatus (a)

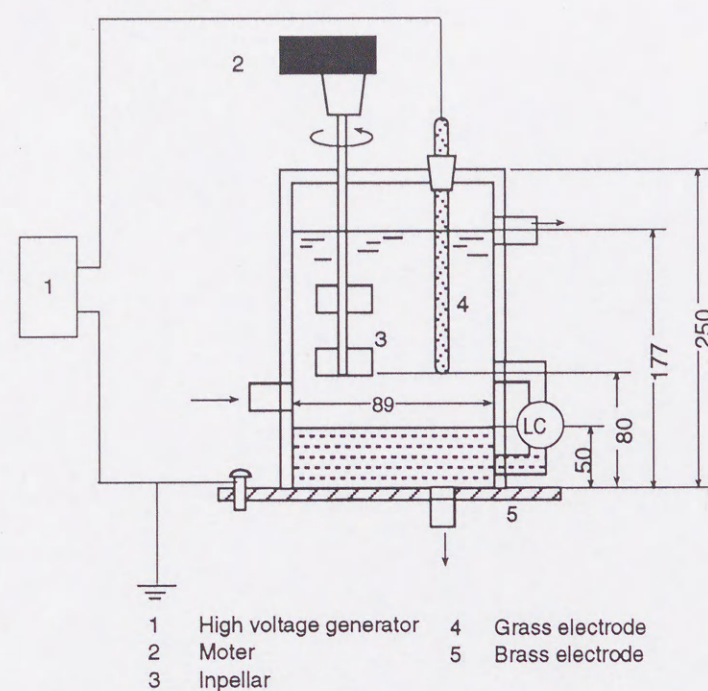


Fig. 4-1(b) Experimental apparatus (b)

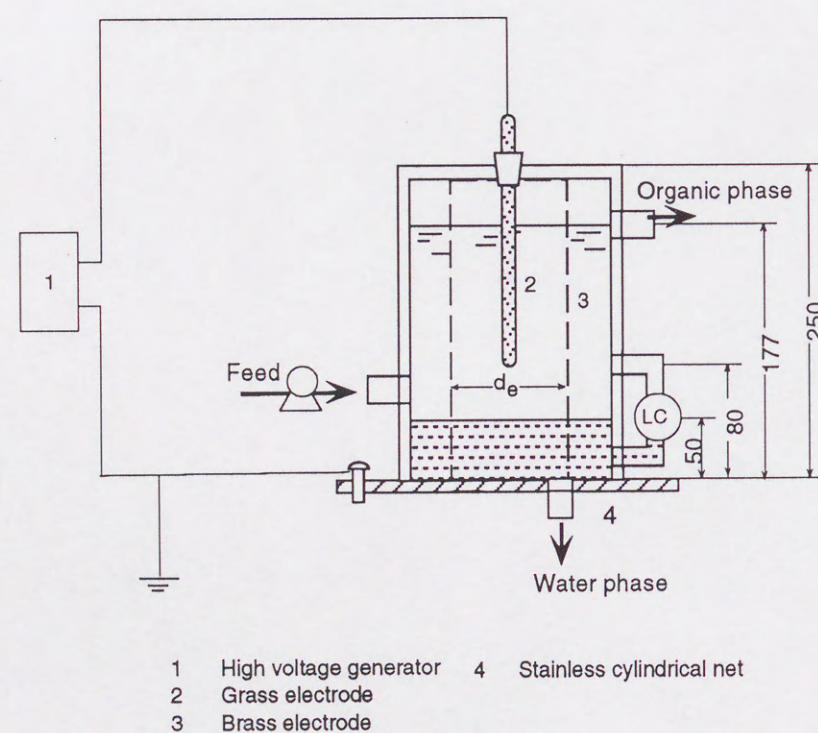


Fig. 4-1(c) Experimental apparatus (c)

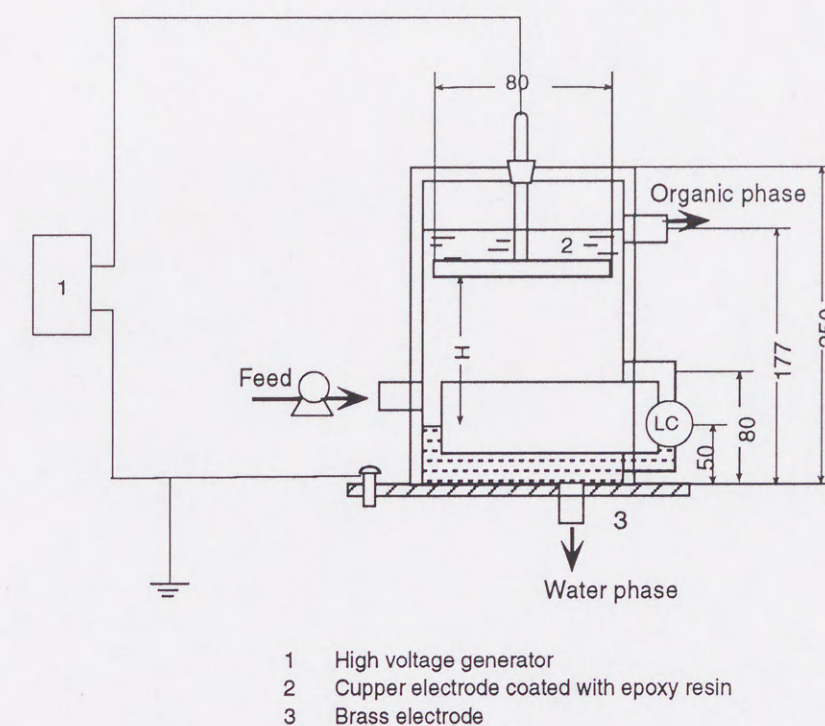


Fig. 4-1(d) Experimental apparatus (d)

4. 3 結果と考察

本研究においてはいずれの場合においても解乳化操作により、水分を数wt.%含む油相、W/Oエマルション相、清澄水相の3相が形成される。解乳化後の油相に含まれる内部水滴径を測定したところ、約 $0.1\mu\text{m}$ であった。

Fig. 4-2に実験装置(a)を用いて印加電圧を変化させた場合のW/Oエマルション入口流量 $F_{in}[\text{cm}^3/\text{s}]$ と油相含水率 $\phi[-]$ の関係を示す。 F_{in} が増大するにつれ、W/Oエマルション相—油相界面は上昇し、W/Oエマルション相が絶縁電極に接触するようになるが、裸電極を使用した報告例¹⁾とは異なり、電極がW/Oエマルション相に接触した後も解乳化は起こり火花放電の発生や印加電圧 $V_0[\text{V}]$ の降下などは認められなかった。やがて、 F_{in} がある一定値を越えると、油相流出口から解乳化されなかったW/Oエマルションが油相と共に流出し、この時急激に流出油相含水率が上昇して、安定な連続解乳化操作が不可能になった。そこで、以後この F_{in} の限界値を解乳化効率を示す最大W/Oエマルション流量 $F_{max}[\text{cm}^3/\text{s}]$ と定義し¹⁾、この F_{max} に及ぼす諸因子の影響について考察を行った。

4. 3. 1 解乳化効率に及ぼす攪拌の影響

これまでに主に回分式解乳化操作において、解乳化槽内のW/Oエマルション相を50~60r.p.m程度の攪拌速度で攪拌することにより、解乳化効率の増大が見られることが報告されている。そこでここでも槽内に攪拌翼を挿入し(Fig. 4-1(b))、W/Oエマ

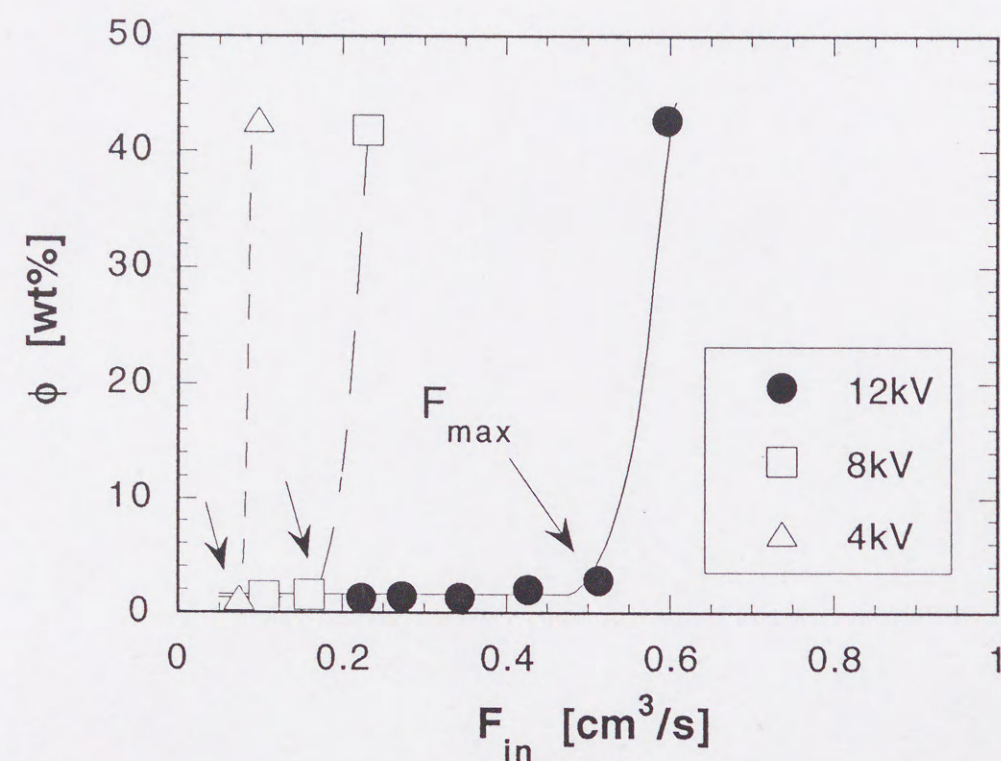


Fig. 4-2 Effect of W/O emulsion flow rate on water content of organic phase.

ルション相を攪拌することによる解乳化効率の変化について考察を試みた。

ステンレス製攪拌翼、ならびにアクリル製攪拌翼を用いてW/Oエマルション相を攪拌した場合の攪拌速度 N [1/s]と F_{max} の関係をFig. 4-3に示す。ここで分かるように攪拌速度 $1s^{-1}$ 、すなわち60r.p.m付近までは攪拌速度の増大により解乳化効率の増大が認められた。しかしながら、さらに攪拌速度を増すと、油相含水率が増大し、安定な解乳化が困難になった。このとき槽内では油相とW/Oエマルション相の2相分離が困難になることが確認され、また流出油相を静置すると数時間から半日程度で油相、W/Oエマルション相、水相に相分離することより、解乳化が不完全となるというより、むしろ攪拌により槽内が完全混合状態に近づいて相分離が困難になるために油相含水率が増大するものと思われる。このような攪拌速度依存性は回分式解乳化操作でも同様の傾向が示されている^{5,6)}。また、安定な解乳化操作を行える領域においても油相含水率は4.3の場合に比べ若干増大したが、これも同様の理由によるものと考えられる。

また攪拌翼の材質をアクリル板に変えた場合の実験結果も同じ図に示した。

4. 2. 2で示したようにステンレス製攪拌翼を用いた場合は攪拌翼をアースに接続させており、装置内の電位形状が異なっていると思われるが、実験結果に著しい相違が認められないことより、両者の相違はW/Oエマルションの解乳化挙動にあまり影響を与えないことがわかる。

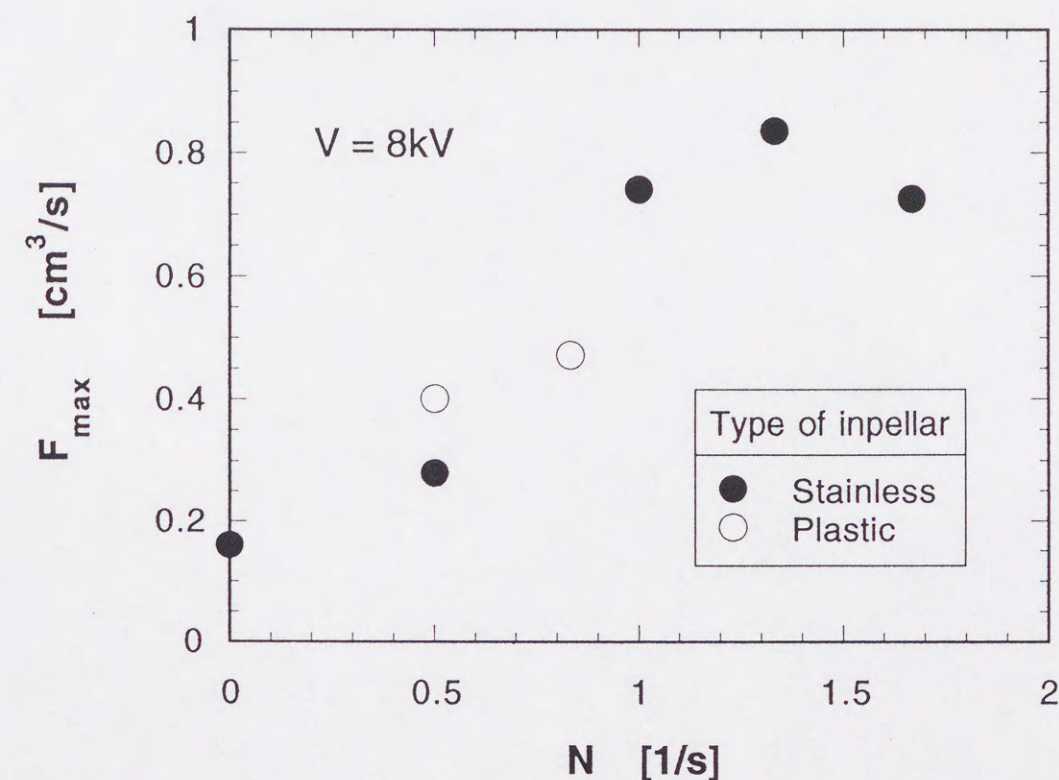


Fig. 4-3 Effect of stirring of W/O emulsion on the maximum feed rate, F_{max} .

4. 3. 2 円筒型電極の設置による解乳化効率の変化

次に、電場の形状を変えることで、W/Oエマルションの解乳化挙動にどのような変化が生じるかについて検討を行う目的で、槽内に円筒型のステンレス製網を挿入し、これを接地側の電極として連続式解乳化操作を行った。

円筒型電極の直径 d_e [mm]と F_{max} の関係をFig. 4-4に示す。本研究の実験条件下では d_e が増すに従って解乳化効率が上昇する結果が得られた。

この結果から F_{max} と d_e の相関をとってみると、 F_{max} は d_e の2次にほぼ比例する結果が得られた。また、実験において、円筒型電極の外側の部分では解乳化がほとんど行われていないことが観察できた。これらから、解乳化がおもに、ガラス電極と円筒

型電極の間でのみ行われており、 d_e が小さい方が解乳化が起きている体積、いわば有効解乳化体積が小さくなり、解乳化可能なW/Oエマルション処理量を減少させることが予想される。

そこで、この解乳化有効体積、すなわちガラス電極と円筒型電極で囲まれた部分の体積 $V[\text{cm}^3]$ で F_{max} を除すことにより、W/Oエマルション最大解乳化速度 $V_d[1/\text{s}]$ を定義し、 V_d と d_e の関係を調べた。その結果をFig. 4-5に示す。 V_d は d_e に依存せずほぼ一定の値となることがわかる。従って、本研究の実験条件ではW/Oエマルションの解乳化挙動は有効解乳化体積の変化に影響を受け、有効解乳化体積が一番大きくとれる解乳化槽の外壁に沿った形で円筒型電極を設置することにより、解乳化効率の増大がはかれることがわかった。

ところで、山口ら³は小規模電場中での希薄W/Oエマルション（含水率が数%程度）中の微小水滴の合一挙動を顕微鏡下で観察し、電圧印加後、微小水滴が数十 μm 程度の主水滴群に成長し、これらが電場の電気力線上に連珠上に配列し、小水滴群が主水滴間に電気泳動力あるいは誘電泳動力により引き込まれ、主水滴がこれら小水滴群を補足・合一しながら成長していくことを報告している。本研究で用いた濃厚W/Oエマルションの解乳化に関しても、水滴の合一には電気泳動力や誘電泳動力が作用するものと思われるが、これらは電場強度の2乗に比例しており、従って解乳化槽内の電位勾配を大きくして電場強度を大とすることにより解乳化効率、あるいは解乳化速度の増大が可能であることが予想される。この目的では d_e が小さい方が電位勾配は大きくなり、かつ電場強度も増大するはずで、解乳化に関し、より望ましい操作条件であることが予想される。

そこで確認のため数値計算により本研究の実験条件下で最も直径が小さい $d_e=30\text{mm}$ と直径が最大の $d_e=89\text{mm}$ の各々の場合について、印加電圧が8000kVの場合の電位分布および電場強度の2乗の分布をそれぞれ求めてみた。

基礎式、および境界条件は次のようになる。

$$\text{基礎式} \quad \nabla^2 \phi = 0$$

境界条件 槽外壁、W/Oエマルション相-水相界面: $\phi = 0$

電極: $\phi = V_0$

Fig. 4-6に得られた電位分布および電場強度の2乗の分布をそれぞれ示す。明らかに $d_e=30\text{mm}$ の方が等ポテンシャル線が密でかつ電場強度が大きい。これと先に示した実験結果より、本研究の実験条件ではW/Oエマルションの解乳化は電場強度や電位勾配の違いよりも有効解乳化体積の違いに大きく影響を受け、解乳化有効体積が大きくとれるほど、装置のW/Oエマルション処理量が増大することがわかった。

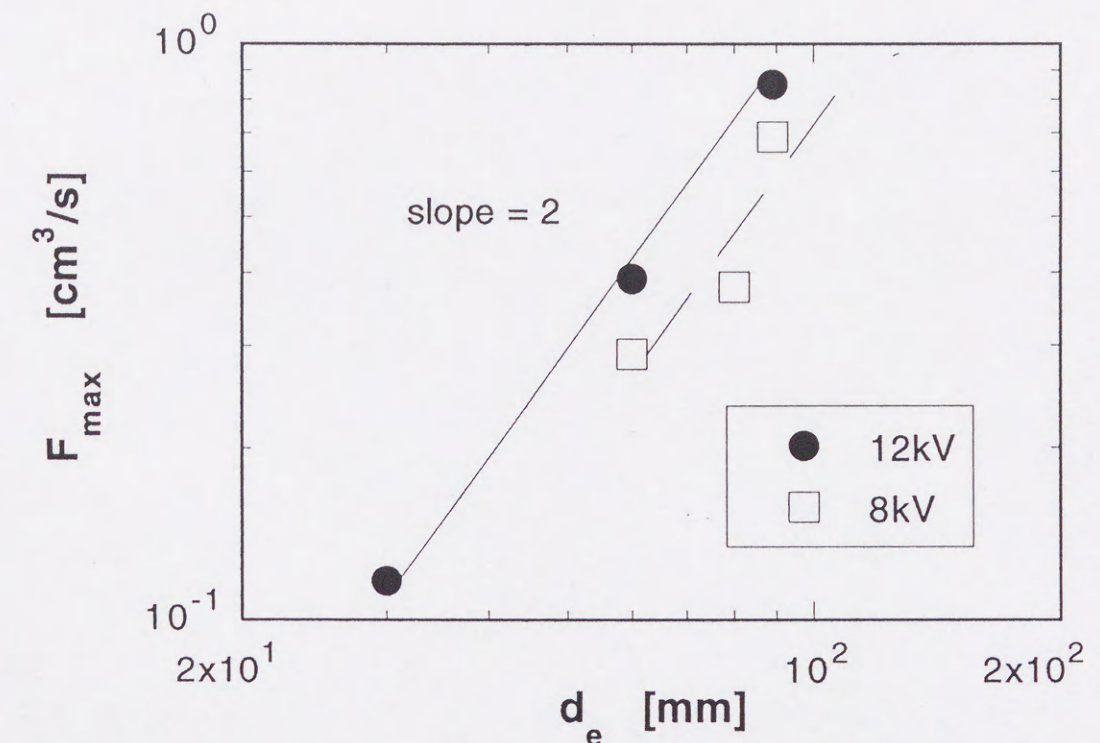


Fig. 4-4 Effect of diameter of cylindrical electrode (type(c)) on the maxium feed rate, F_{max} .

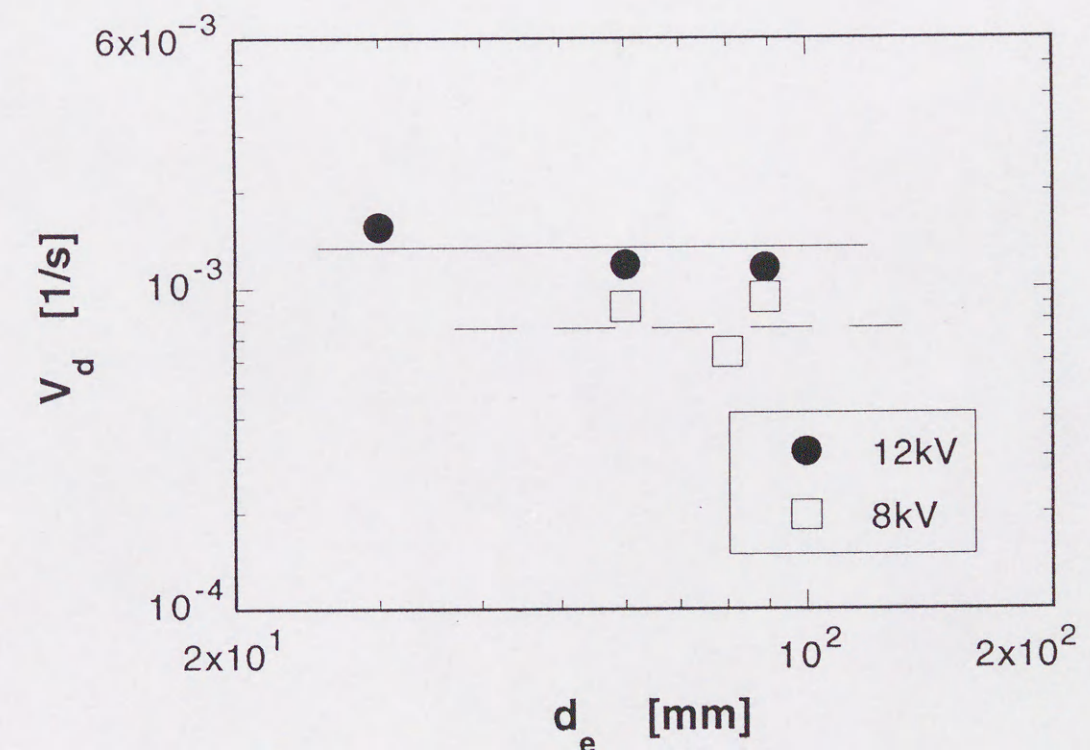


Fig. 4-5 Effect of of diameter of cylindrical electrode (type (c)) on the maxium demulsification rate, V_d .

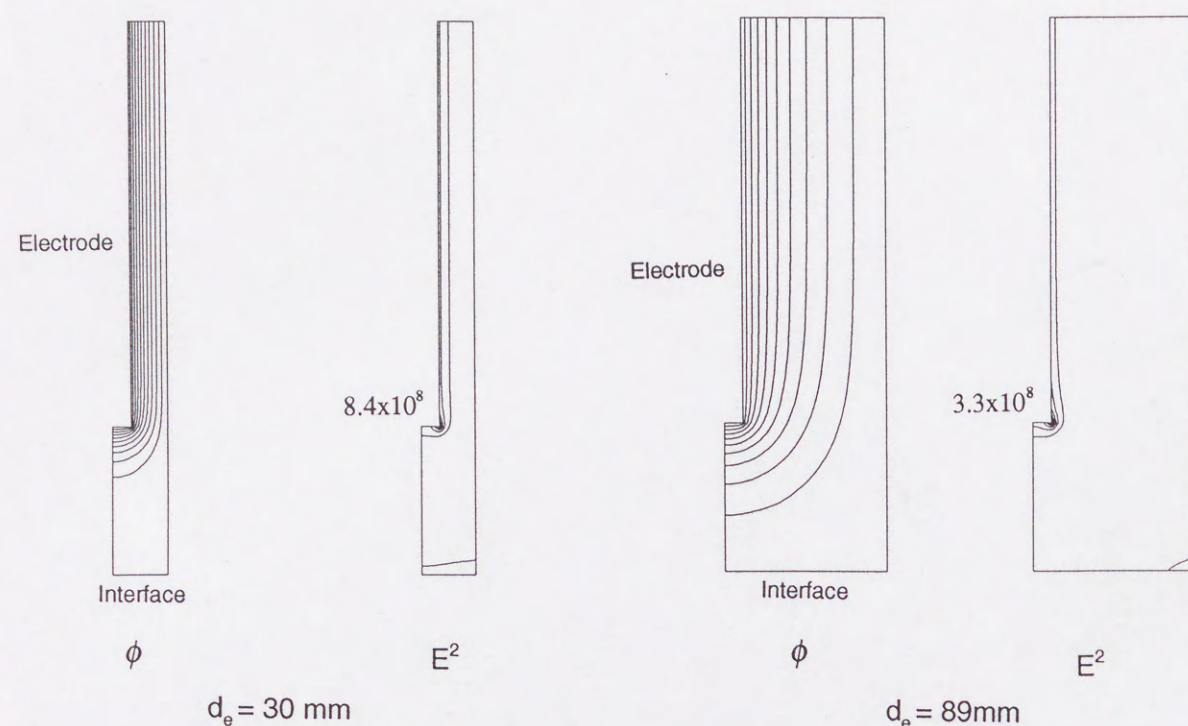


Fig. 4-6 Potential profile in experimental apparatus (type (c)).

4. 3. 3 平板型電極の設置による解乳化効率の変化

これまで検討を行ったいずれの場合も電場形状としては不平等電場となっているが、次にエポキシ樹脂でコーティングした銅製の平板型絶縁電極を印加側電極として用い、解乳化操作を行った。この場合、電場はほぼ平等電場となっているものと考えられる。ここでは水相-W/Oエマルション相界面から平板電極までの距離 H [mm] を変化させた場合の解乳化効率の変化について検討を行った。

Fig. 4-7に H と F_{max} の関係を示す。 H が増すにつれ処理量が大きくなっていることが分かる。また、 H と F_{max} はほぼ一次の相関を示しており、4. 3. 2の円筒型電極を挿入した場合と同様に、 H が増すことにより槽内の有効解乳化体積が増大し、それにより解乳化処理量が増大するものと考えられる。そこで、4. 3. 2の場合と同様に V_d を定義しこれと F_{max} との関係を調べた。その結果をFig.4-8に示すが、先ほどの場合と同様、 V_d は H に依存せずほぼ一定の値を取ることが分かる。

これより、平板型電極を印加側電極として使用し、装置内の電場形状がほぼ平等電場と見なせるような条件で解乳化操作を行った場合でも、本研究での実験条件下では解乳化効率は装置内解乳化有効体積の増大により増加することが分かった。

ところで、井野ら³⁾は本章で使用したのと同様の組成のW/Oエマルションに対して、装置内の電場形状がやはりほぼ平等電場であると思われる連続式解乳化装置を用いて解乳化操作を行い、解乳化装置の性能について検討を行っている。彼らは実験結

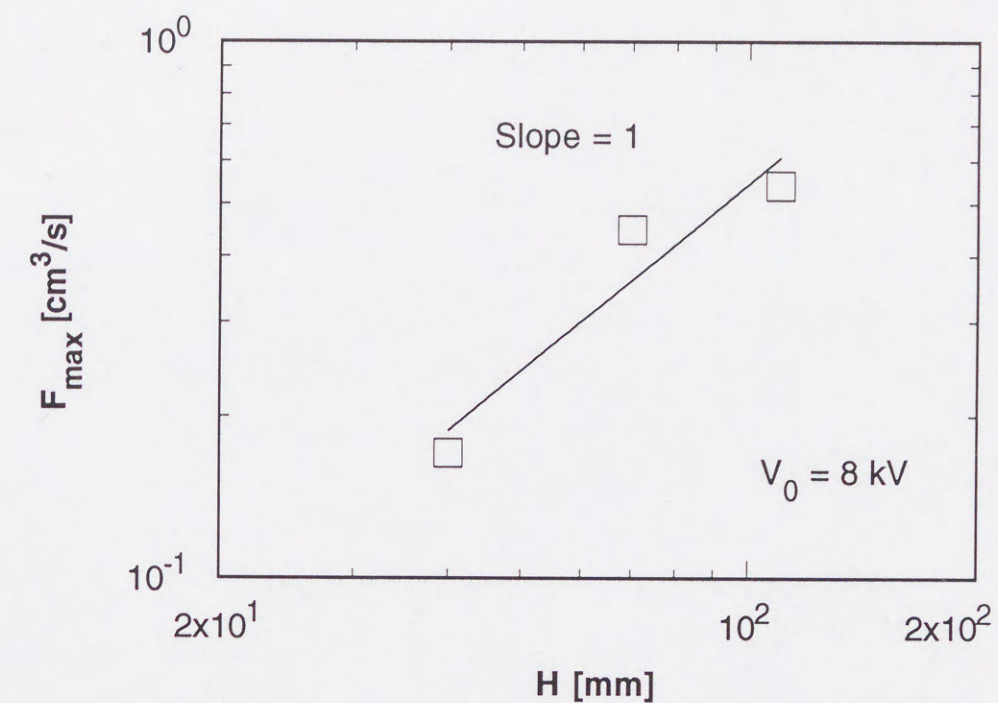


Fig. 4-7 Effect of distance between the electrodes (type (d)) on the maximum feed rate, F_{max} .

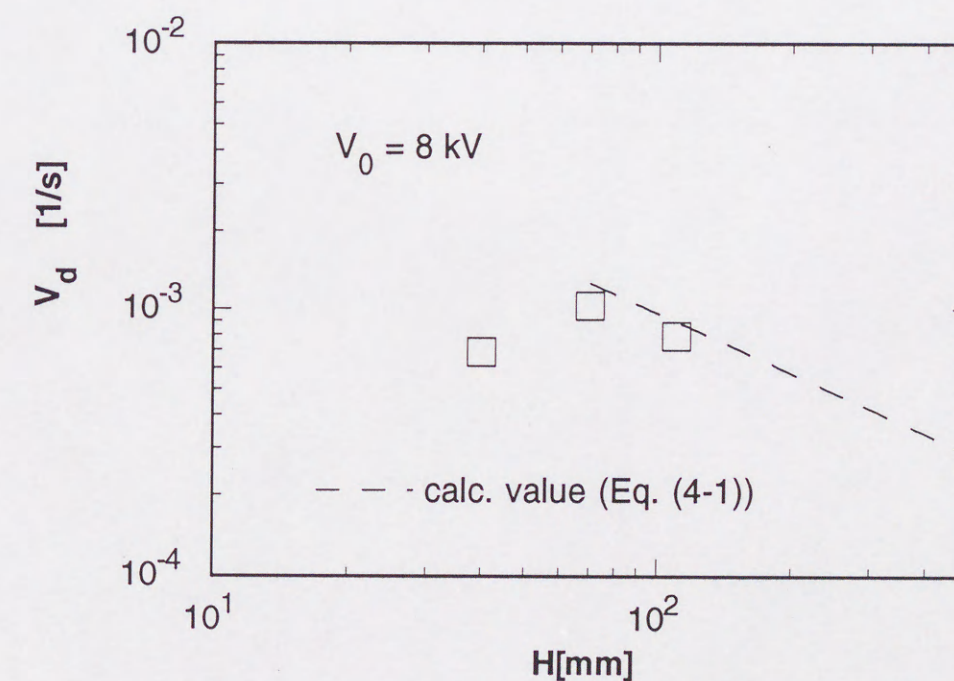


Fig. 4-8 Effect of distance between the electrodes (type (d)) on the maximum demulsification rate, V_d .

果を整理して、次に示す実験式を示した。

$$V_d = 1.6 \times 10^{10} \cdot C_s^{-0.35} \cdot d_p^3 \cdot \left(\frac{V_0}{H} \right)^{0.75} \quad (4-1)$$

ここで、 C_s は界面活性剤の体積分率[-]を、 d_p はW/Oエマルション平均粒径[μm]をそれぞれ表す。

そこで、次にこの実験式と本研究の実験結果の比較を試みた。Fig. 4-8の点線はこの(4-1)式から得られた計算値を示したものであるが、本研究の実験値とほぼ等しくなっており、本研究の実験結果も(4-1)式で示される実験式により整理できることがわかる。ところで今回使用した装置は井野らの装置に比べ装置高さが約1/6と低く、 H を100mm以上大きくすることが困難であったが、彼らの装置では約600mm程度まで大きくすることが可能であり、この場合 $H > 100\text{mm}$ で、 H が増すにつれ V_d が減少し始めることが報告されている。このことは H が大きくなるにつれ電位勾配、あるいは電場強度が減少していくことから明らかであり、従って、本研究でこれまで示した結果と併せて考察すると、W/Oエマルションの解乳化に関して、電極間隔の増大は有効解乳化体積の増大、および電位勾配の減少と言った相反する効果をもたらす。前者が支配的な場合、すなわち電極間隔があまり大きくないような場合には解乳化効率を増大し、後者が支配的な場合、すなわち電極間隔が大きい場合には解乳化効率を低下させるものと考えられる。なお、4.3.2の円筒形電極を用いた場合には比較出来るような研究例が見あたらず、また不平等電場となるため確証はないものの、やはり円筒型電極の直径がある値を超えたところで解乳化効率の減少が生じるものと推察される。

以上の結果から $V_0 = 8\text{kV}$ における、4.3.2、4.3.3、4.3.4のそれぞれの場合において、もっとも解乳化効率がよい操作条件での F_{max} と ϕ を示すと次のようになる。

攪拌速度 1.66 s^{-1} でW/Oエマルション相を攪拌した場合： $F_{max} = 0.82\text{ cm}^3/\text{s}$, $\phi = 0.048$

$d_e = 89\text{mm}$ の円筒型電極を導入した場合： $F_{max} = 0.72\text{ cm}^3/\text{s}$, $\phi = 0.017$

平板型電極を用い $H = 100\text{mm}$ とした場合： $F_{max} = 0.52\text{ cm}^3/\text{s}$, $\phi = 0.020$

W/Oエマルション相を攪拌した場合、 F_{max} は最大の値を取ったが、 ϕ も他の2つの場合と比べ若干大きな値を取った。装置内を攪拌していることから、流出油相は若干ながらW/Oエマルション相を含んだ形になっていることが予想され、これにより他の場合より含水率が増大したものと考えられる。装置内に投入されたW/Oエマルション相を攪拌することにより解乳化速度、あるいは解乳化効率が増大することが、回分式ならびに連続式解乳化装置のいずれの場合においても報告されているが、この現象に関する説明はまだよくなされていない。考えられ得る理由の一つとして、

攪拌によりW/Oエマルションが装置内のより解乳化しやすい位置に送られる、すなわち、攪拌により装置内の解乳化有効体積が増大することが挙げられているが、本研究においては攪拌速度 1.66 s^{-1} の場合の F_{max} の値と装置有効解乳化体積がほぼ等しいものと思われる $d_e = 89\text{mm}$ の円筒型電極を導入した場合で F_{max} の値に大きな差異がないという結果が得られており、これはW/Oエマルション相の攪拌による解乳化効率の増大が解乳化有効体積の増加で説明できる一つの根拠となりうる。

また、後者の円筒型電極および平板型電極を用いて解乳化を行った場合は V_d による実験結果の比較も試みた。その結果をFig. 4-9に示すが、装置内の電場形状が不平等電場（円筒型電極を用いた場合）と平等電場（平板型電極を用いた場合）であるという違いがあるにも関わらず、両者の間に V_d に関して差異は認められなかった。従って、本研究の条件下では、解乳化効率は電場形状の違いによって影響を受けていないことが分かる。

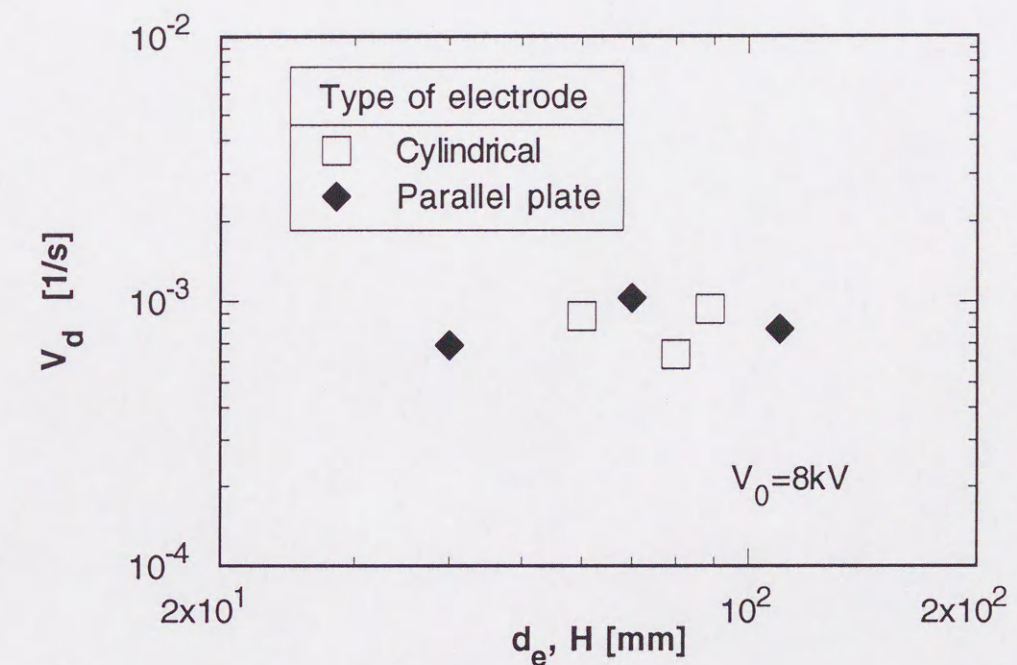


Fig. 4-9 Comparison between type(c) and type (d) demulsifiers.

4. 4 結言

安定な電氣的解乳化プロセスの構築を目標として、交流高電圧印加解乳化装置によるW/Oエマルションの連続式解乳化について検討を行った。解乳化効率を示すパラメータとして解乳化装置内で安定な解乳化を行なえるW/Oエマルション最大入口流量をとり、装置内に投入したエマルションを攪拌すること、槽内壁にステンレス円筒網を設置すること、による解乳化効率の変化について実験的に検討を行った。

その結果、60r.p.mから80r.p.mでW/Oエマルション相を攪拌すること、及び攪拌槽外壁にステンレス円筒網を設置することにより、W/Oエマルションの最大処理量の増加がはかれることが分かった。

接地側電極として円筒型電極を用いた場合、円筒直径が大きいほど、W/Oエマルション最大処理量が増大した。また、印加側電極に平板型電極を用いた場合について、電極間距離が大きいほどW/Oエマルション最大処理量が増大した。

これらの実験結果より、本研究においてはW/Oエマルションの解乳化速度は電位勾配や電場形状の違いにあまり左右されず、主に装置内W/Oエマルション解乳化有効体積の増大により増加することが分かった。

使用記号

C_s	= concentration of Span80	[wt. %]
d_e	= diameter of cylindrical electrode	[mm]
E	= electric field strength	[V/m]
F_{in}	= feed rate of W/O emulsion	[cm ³ /s]
F_{max}	= maximum feed rate of W/O emulsion	[cm ³ /s]
H	= distanse between electrodes in the case of using plate type electrode	[mm]
N	= stirring rate	[1/s]
V	= effective volume for demulsification	[cm ³]
V_0	= applied AC voltage	[V]
V_d	= maximum demulsification rate	[1/s]
ϕ	= water content of demusilfied organic phase	[-]
	= electric potential	[V]

引用文献

- 1)井野 一、今石宣之、宝沢光紀、藤縄勝彦：化学工学論文集, **18**, 819(1992)
- 2)Waterman, L. C. :*Chem. eng. Progress*, **61**, 51(1965)
- 3)山口 学、小林淳志、片山 俊：化学工学論文集, **11**, 599(1985)
- 4)*idem: ibid.*, **11**, 729(1985)
- 5)井野 一、今石宣之、宝沢光紀、藤縄勝彦：*ibid.*, **9**, 263(1983)
- 6)Hano, T., T. Ohtake and K. Takagi:*J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 345(1988)

第5章 W/Oマイクロエマルジョンを反応場とするアルコキシド法によるTiO₂超微粒子の調製

5. 1 緒言

ある種の界面活性剤を非極性有機溶媒に溶解したものに水を可溶化させると、界面活性剤の親水基が内部水相に、疎水基が外部有機相にそれぞれ向けた形で安定化されたW/O(water in oil)マイクロエマルジョンが形成される。W/Oマイクロエマルジョンはナノメータースケールの非常に良く分散されたwater poolを内部にもち、この中に各種水溶性物質を可溶化させることが可能であり、この点に着目して新規な分離場や反応場としての応用が検討されている。

このうち、分離場としては、溶媒抽出の分野で各種金属イオン、あるいはタンパク質等の水溶性生理活性物質を希薄に含んだ被抽出液をW/Oマイクロエマルジョン相と接触させ、W/Oマイクロエマルジョン相へ目的物質のみを選択的に取り込んで分離、濃縮を行う逆ミセル抽出が提案され、現在盛んに研究されている¹⁾。

一方、反応場としての応用例の一つとして、従来、均一液相で行なわれていた沈殿反応、還元反応、加水分解反応等による単分散性超微粒子の調製の反応場としてW/Oマイクロエマルジョンを利用した例が報告されている²⁾。この方法は、微粒子調製反応をW/Oマイクロエマルジョン内のwater pool内で行なうことによって、局所的な過飽和に起因する多分散性や生成微粒子の凝集を抑え、かつW/Oマイクロエマルジョン内部水滴のサイズに相応したナノメータースケールの単分散超微粒子を調製できることが期待される。

ところで、液相法による超微粒子調製法のひとつであるアルコキシド法は、金属アルコキシドの加水分解により金属酸化物微粒子を調製する方法であるが、原料のアルコキシドの精製が容易であり、水酸化物イオン以外の不純物陰イオンの混入する恐れがなく、高純度酸化物を得ることができる等の利点を有する。しかしながら、一般にアルコキシド法では、核発生の前駆体である加水分解種の生成が早いため、過飽和度の制御が難しい。さらに、単分散性微粒子が調製可能な条件（一般に原料アルコキシド濃度と水濃度の比）が限られており、原料アルコキシド濃度を変えることで単分散性微粒子の粒径制御を行うことの出来る範囲は限られている。

そこで、本研究ではW/Oマイクロエマルジョンの内部水相を反応場とするチタンアルコキシドの加水分解によるTiO₂微粒子の製造を試みた。ここでは、W/Oマイクロエマルジョンの特質を生かした粒径制御法としてW/Oマイクロエマルジョン内部水滴径を変化させることによる生成TiO₂微粒子の粒径制御の可能性について検討を

行った。

5. 2 実験

5. 2. 1 試薬

界面活性剤としては、反応物以外のアニオンやカチオンが含まれる必要がないというアルコキシド法の利点を考慮して、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（分子式は $4-(C_9H_{19})C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_2OH$ 、Aldrich社製、商品名Igepal CO-520、以後NP-5と略す）、有機相には、シクロヘキサン（和光純薬工業製試薬特級）、水相にはメンブランフィルター（孔径45mm）によって濾過した蒸留水をそれぞれ用いた。金属アルコキシドは、チタンテトラブトキシド（TTB、和光純薬工業製一級）を用いた。なお、各試薬は、精製を行わず市販品のまま実験に使用した。

W/OマイクロエマルションはNP-5のシクロヘキサン溶液に所定量の水を可溶化させることにより調整した。TTB純度はTTBを20cm³とり、エタノールで25cm³に希釈した後、5cm³取って2NのH₂SO₄50cm³とともに蒸留水で100cm³に希釈し、この溶液中のTi濃度をプラズマ発光分析装置ICPS-2000（島津製作所製）により測定することから求めた。添加TTB濃度はこの値をもとに算出した。

なお、TTBが空気中の水分で加水分解を受けるのを防ぐため、試料の調整等は乾燥窒素ガスを送り込んだグローブバッグ内で行った。

5. 2. 2 実験方法

5. 2. 2. 1 W/Oマイクロエマルションの相安定性の判定

容量10cm³のテフロンライナーキャップ付試験管に所定量のシクロヘキサン、NP-5、水、アルコールを添加し十分浸とう攪拌した後、溶液を所定の温度の恒温相中に入れ、振り混ぜながら溶液の濁度を肉眼により観察することによってW/Oエマルションの相安定性を判定した。

5. 2. 2. 2 TiO₂微粒子の調製

50cm³の三角フラスコ内に調整したW/Oマイクロエマルション溶液を5cm³とり、シリコンキャップを用いて密栓し、その後、フラスコ内に乾燥窒素ガスを注射針で送り込み、容器内の空気を置換して水分を取り除いた。このフラスコを、25℃の恒温槽中に置き、溶液をテフロン製磁気攪拌子で攪拌しながら、所定濃度のTTB溶液0.05cm³をマイクロシリンジで加えて粒子の調製を行った。

5. 2. 3 粒径分布の測定

W/Oマイクロエマルションおよび生成微粒子の粒径並びに粒径分布の測定は、動的光散乱光度計(DLS-7000、大塚電子社製)を使用した。光源としてHe-Neレーザーを用い、散乱角を90度として測定した。

粒子が球形でかつ単分散であると仮定した場合、光子相関法により粒子の拡散係数Dを測定し、(5-1)式で示すStokes-Einsteinの式から流体力学的な粒子直径d[nm]を求めた。

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (5-1)$$

ここで、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、 η は溶媒の粘度をそれぞれ表す。

また、測定試料によっては粒径に分布がある場合が考えられる。この場合、粒径分布解析を行う必要があるが、ここでは分布解析手法としてヒストグラム法を用い、粒子の個数基準の粒径分布を求めた。

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 W/Oマイクロエマルション内部水滴径の測定

本研究で用いたW/Oマイクロエマルション系の場合、界面活性剤に対する水のモル比W[-]が40程度まで安定なW/Oマイクロエマルションを調整することが可能であった。Wを種々に変化させてDLSによりW/Oマイクロエマルションの内部水滴径の測定を行い、両者の関係について検討した。Fig. 5-1に安定なW/Oマイクロエマルションを調整できるWの範囲におけるWとW/Oマイクロエマルション平均粒子径d[nm]の関係を示す。Wが20から40の領域ではWが大きくなるにつれて、W/Oマイクロエマルション粒径が大きくなっていることがわかる。このようなW/Oマイクロエマルション粒径に関するWの依存性は、他にAOT(sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)により形成されるW/Oマイクロエマルションに関してよく研究されており、本研究の結果と同様に、Wの増加に伴ってW/Oマイクロエマルション粒径が増大するという結果がすでに報告されている^{3,4,5)}。

Figs. 5-2, 5-3, 5-4 にWが20,30,40におけるW/Oマイクロエマルション内部水滴径の粒径分布をそれぞれ示す。いずれの場合においても粒径分布はほぼ対数正規分布に従った形を取っており、W/Oマイクロエマルション内部水滴は単分散性であることが分かる。以上の実験結果より、添加する水分量の増加にともない、W/Oマイクロエマルションの内水相に取り込まれる水の量自身に変化すると考えられる。従って、

添加する水の量を調製することにより、W/Oマイクロエマルションの粒径を調節することが可能であり、またこれによって、W/Oマイクロエマルションを用いて微粒子を調製する際、Wによって生成微粒子粒径を制御出来る可能性があるものと考えられる。

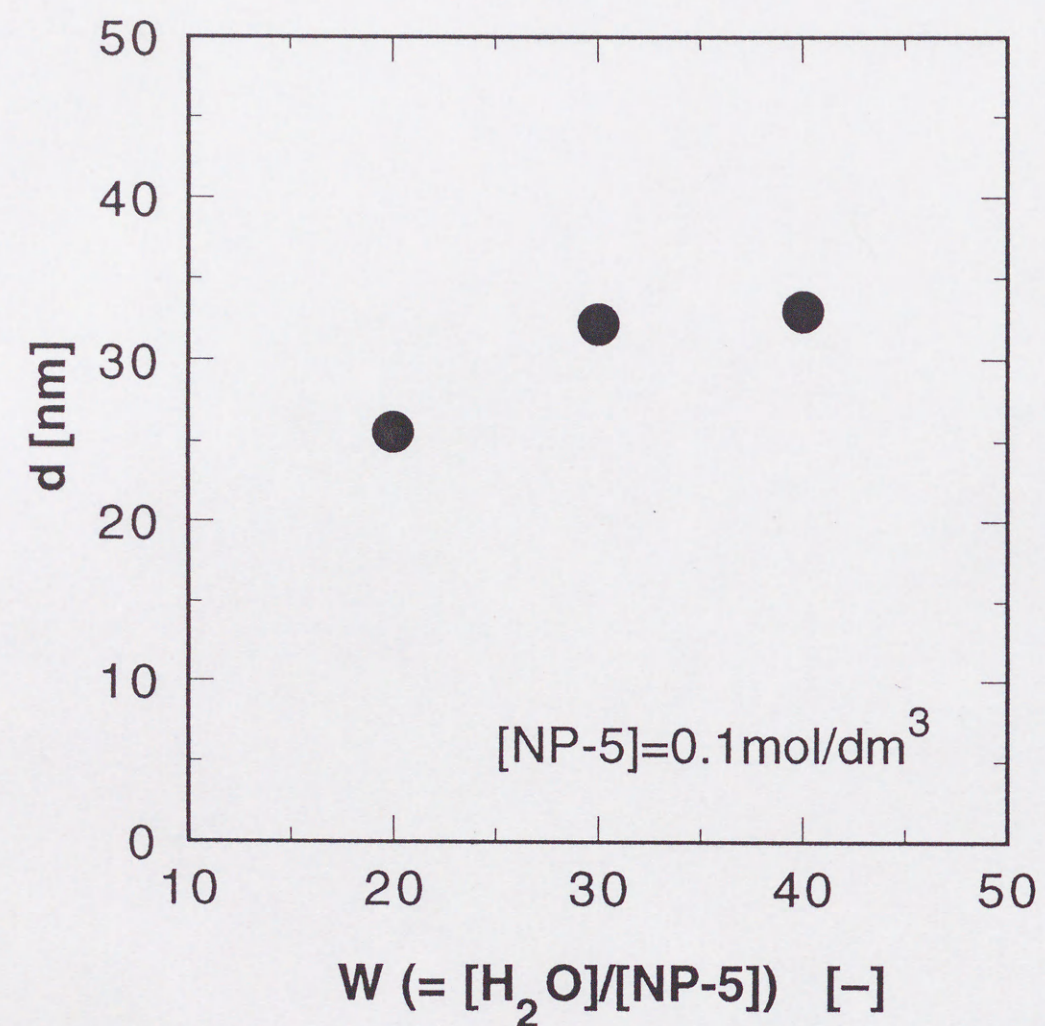


Fig. 5-1 Relation between W and diameter of W/O microemulsion, d.

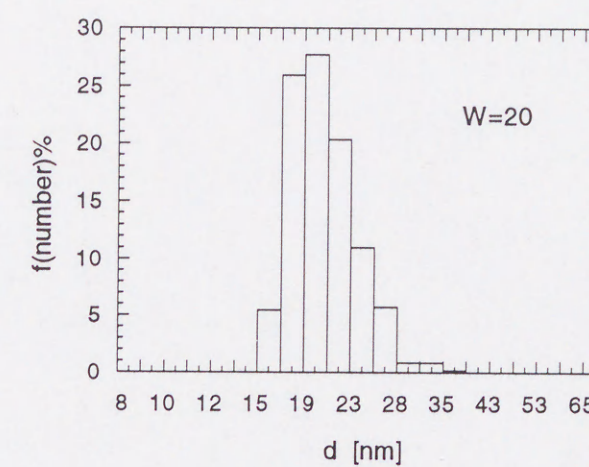


Fig. 5-2 Size distribution of W/O microemulsion(W=20).

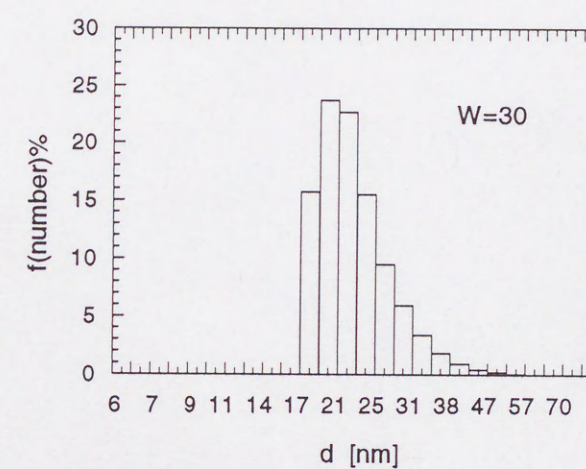


Fig. 5-3 Size distribution of W/O microemulsion(W=30).

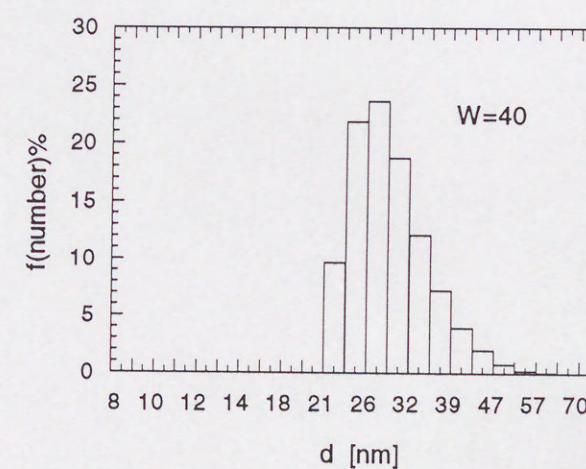


Fig. 5-4 Size distribution of W/O microemulsion(W=40).

5. 3. 2 W/Oマイクロエマルションの相安定性に及ぼすアルコールの影響

本研究で微粒子調製反応として取り上げた金属アルコキシドの加水分解反応においては副生成物として金属アルコキシドに相応した各種アルコールが生成する。従って微粒子調製実験を行うに当たって事前にこれら生成アルコールがW/Oエマルションの相安定性に与える影響について考察する必要がある。そこで、市販のチタンアルコキシドを用いて加水分解反応を行った場合の副生成アルコールである、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの各種アルコールをW/Oエマルション溶液に添加し、この時のW/Oエマルションの生成温度領域と各種アルコールのW/Oエマルション系全体への添加量との関係を調べた。その結果をFig. 5-5に示す。図から明らかなように、無添加系のW/Oマイクロエマルションの生成温度領域は17.5℃から28.0℃であるが、エタノールや2-プロパノールを添加した場合はそれらの濃度の増大に従い生成温度領域が高温側にシフトし、1-ブタノールを添加した場合はこれとは逆に低温側にシフトした。また、1-プロパノールを添加した場合は生成温度領域はほとんど変化しなかった。ところで、ここで観察されたのと同様の、アルコールの炭素鎖長の違いによる生成温度領域の変化が、界面活性剤溶液が三相からなる相平衡状態を示した時の中間相であるミドル相マイクロエマルションに種々のアルコールを添加した場合において報告されている⁶⁾。

すなわち、ミドル相マイクロエマルションの場合、Verzaroら⁷⁾によるとその生成条件(R_{HLB})は系全体の親水性相互作用(R_H)と疎水性相互作用(R_L)の比($R_{HLB}=R_L/R_H$)で表され、この比がほぼ1となった時、ミドル相マイクロエマルションが形成されるものとしている。ミドル相マイクロエマルションに親水性の強いアルコールを添加した場合は、系全体の親水性が強まり($R_{HLB}<1$)、従って $R_{HLB}=1$ とするためには温度を上げて非イオン性界面活性剤自身の親油性(本研究の界面活性剤NP-5の場合、ポリオキシエチレン鎖付近の脱水和)を上昇させる必要があり、逆に親油性が強いアルコールの場合は $R_{HLB}>>1$ となり従って $R=1$ とするためには温度を低下させ界面活性剤の親水性を高める必要(ポリオキシエチレン鎖への水和の増加)があるものとしている。本研究の実験系はW/Oマイクロエマルションであり、ミドル相マイクロエマルションとは異なるものの、本節の実験結果も同様の考察により定性的に説明可能であると思われる。

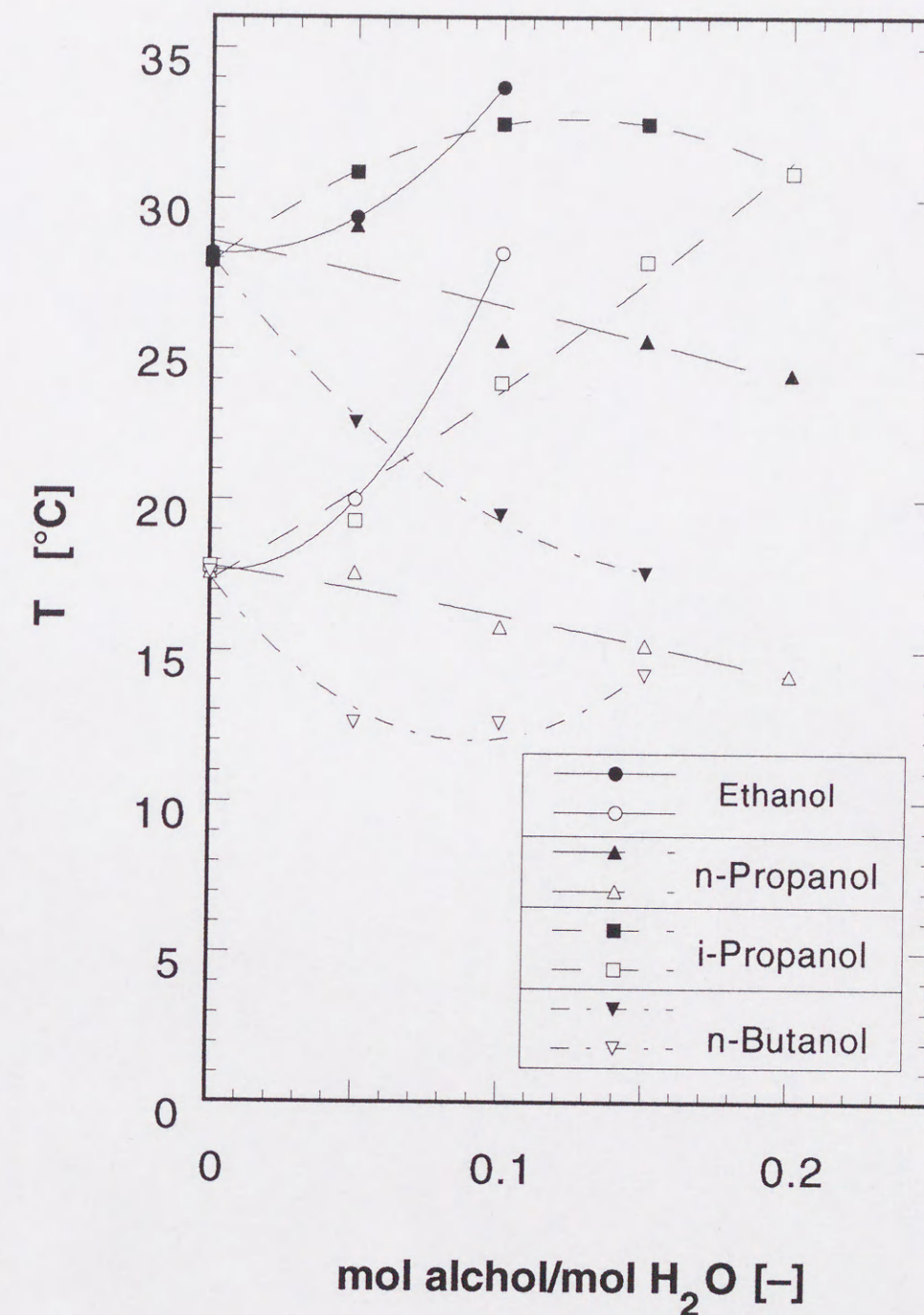
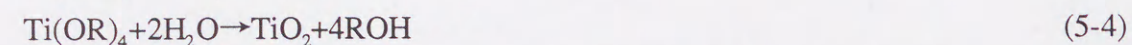


Fig. 5-5 Effect of alcohol on the phase stability of W/O microemulsion.

5. 3. 3 W/O マイクロエマルジョンを利用したチタンテトラブトキシドの加水分解によるTiO₂微粒子の調製

ここではナノメートルオーダーのTiO₂超微粒子をW/Oマイクロエマルジョン内で安定に調製できる操作条件を選定する事を目的として検討をおこなった。

Tiアルコキシドの総括加水分解反応は、加水分解反応(5-2式)と縮合反応(5-3式)より、(5-4)式の様に表される。(R:アルキル基)



(5-4)式より、Tiアルコキシドと水は、化学量論的には1:2で反応するはずである。まず始めに $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ と一定にして、均一液相中でのアルコキシド法で安定な単分散性微粒子の調製が行なわれているのとあまり変わらない実験条件、すなわち、TTBに対する水のモル比 $R = ([\text{H}_2\text{O}]/[\text{TTB}])$ が $10^1 \sim 10^2$ オーダーの比較的低い値をとるように $[\text{NP-5}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を調整したW/Oマイクロエマルジョン溶液中にTTB溶液を添加してTiO₂粒子の調整を試みた。Table 5-1にそのときの実験条件と生成TiO₂粒子径 d_p [nm]をそれぞれ示す。ここに示した条件の下では、全ての場合においてTTB溶液の添加と同時に溶液が白濁し、フラスコの壁に肉眼でも分かるくらい大きな凝集体が生じた。Fig. 5-6には、 $W=10$ 、 $R=30$ としたときの生成TiO₂粒子の粒径分布を示す。ミクロンオーダーの多分散性粒子が出来ていることがわかる。

Table 5-1 Relationship between water/TTB molar ratio, R and diameter of TiO₂ particle in NP-5/cyclohexane/water system.

$[\text{NP-5}] [\text{mol/dm}^3]$	W [-]	R [-]	$d_p [\mu\text{m}]$
2.78×10^{-2}	5	50	0.63-1.40, 21.4-55.0
5.56×10^{-2}	5	100	0.95-2.48, 18.8-48.8
2.78×10^{-2}	10	10	0.46-0.59, 6.60-17.3
5.55×10^{-2}	10	20	6.46-31.4
8.33×10^{-2}	10	30	18.3-25.0

$[\text{TTB}] = 2.78 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{NP-5}]$, $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TTB}]$,

d_p : particle diameter[μm]

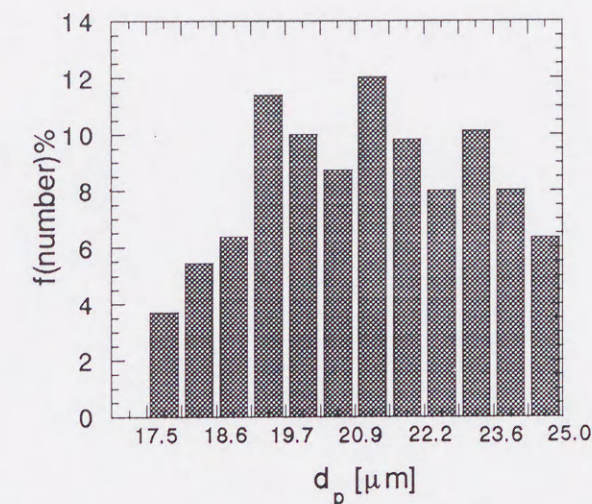


Fig. 5-6 Size distribution of TiO₂ particle.
 $([\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, [\text{NP-5}] = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3, W=10, R=30)$

次に、 $[\text{NP-5}] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ と固定して、W/Oマイクロエマルジョン溶液に添加するTTB濃度を種々に変えてTiO₂粒子の調整を試みた。 $W=30$ として、添加後のW/Oマイクロエマルジョン溶液中の $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-3}, 2.8 \times 10^{-4}, 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ の各々の場合について検討した結果、 $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の場合では若干の凝集体が形成されるのが認められたが、他の2つの場合では凝集体は生じないことを確認した。これらの場合においては $R > 1000$ となり、(5-4)式で示されるTTBと水の化学量論関係よりもかなり水が大過剰に存在している。

従って、以後の実験においては安定なTiO₂微粒子調製が可能であると思われる、水が大過剰に存在する反応条件下で、 $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 、 $[\text{NP-5}] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ とそれぞれ一定として実験を行うこととした。この場合 $[\text{TTB}]$ はあまり大きな値をとることが難しく、 $[\text{TTB}]$ を変えることによる粒径の制御は困難であると思われる。ところで、5. 3. 1の実験結果から、 W を変化させることによりW/Oマイクロエマルジョン内部水相滴径を変えることが可能であることが分かったので、次に、生成TiO₂微粒子の粒径が W によりコントロール可能かどうかについて検討を行った。

Fig.5-7に、生成TiO₂粒子の平均粒径と W の関係を示す。同じ図に5. 3. 1でのW/Oマイクロエマルジョン内部水相滴径の測定結果も示すが、両者の比較で分かるようにW/Oマイクロエマルジョン内部水相滴径の変化に相応して生成TiO₂粒子の平均粒径も変化しており、 W を変化させること、すなわちW/Oマイクロエマルジョン内

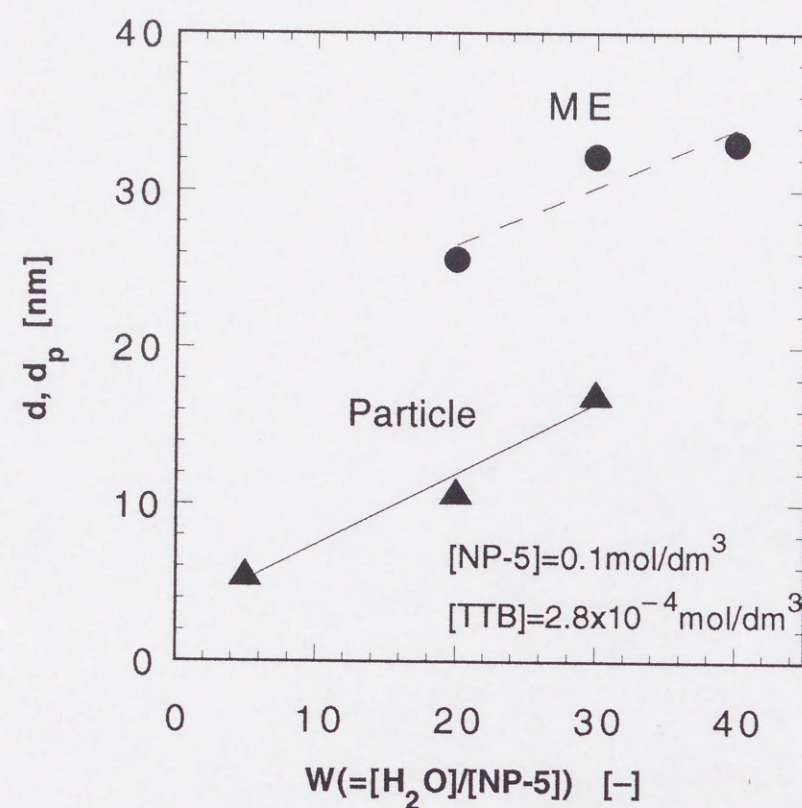


Fig. 5-7 Relation between diameter of W/O microemulsion and TiO_2 particle.

部水相滴径を変えるにより生成 TiO_2 粒子の平均粒径を制御可能であることが分かった。このとき得られた $W=5, 20, 30$ における TiO_2 粒子の粒径分布をFigs.5-8, 5-9, 5-10にそれぞれ示す。また同じ図に粒径分布に対数正規分布を仮定した際の幾何標準分布 σ も示すが、いずれの場合においてもその値は0.1程度であり、本法により単分散性に富んだ粒子の調製が可能であることが分かる。

ここで比較のために、従来用いられてきた均一溶液系での TiO_2 粒子の調製を行った。この場合シクロヘキサンに水が溶けないため、1-ブタノールを溶媒として、W/Oマイクロエマルション系で $W=20$ の場合と同量の水を溶かした後にTTB溶液を添加してTTBを加水分解させた。そのときの生成 TiO_2 粒子の粒径分布をFig. 5-11に示す。生成 TiO_2 粒子はサブミクロンオーダーの粒子径をもつことがわかる。よって本法で

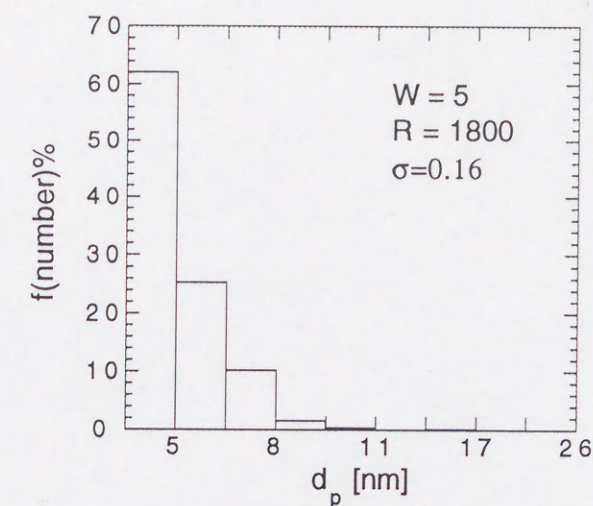


Fig. 5-8 Size distribution of TiO_2 particle($W=5$).

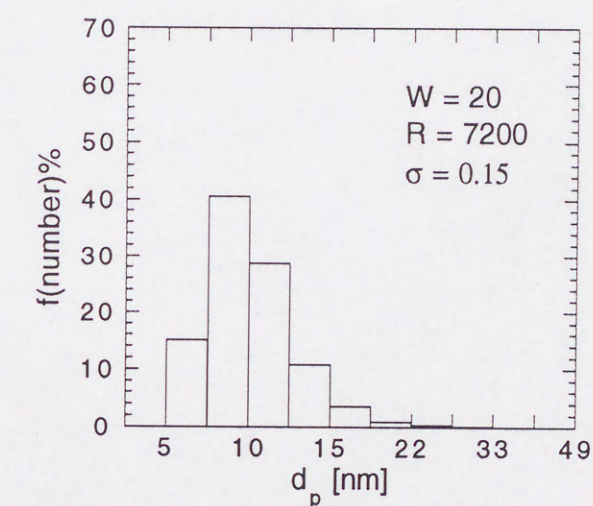


Fig. 5-9 Size distribution of TiO_2 particle($W=20$).

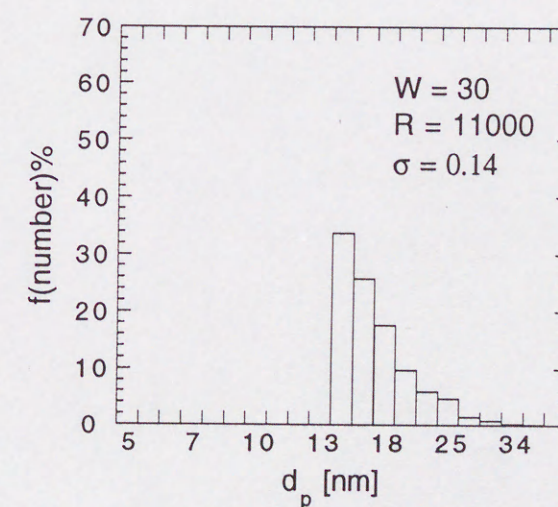


Fig. 5-10 Size distribution of TiO_2 particle($W=30$).

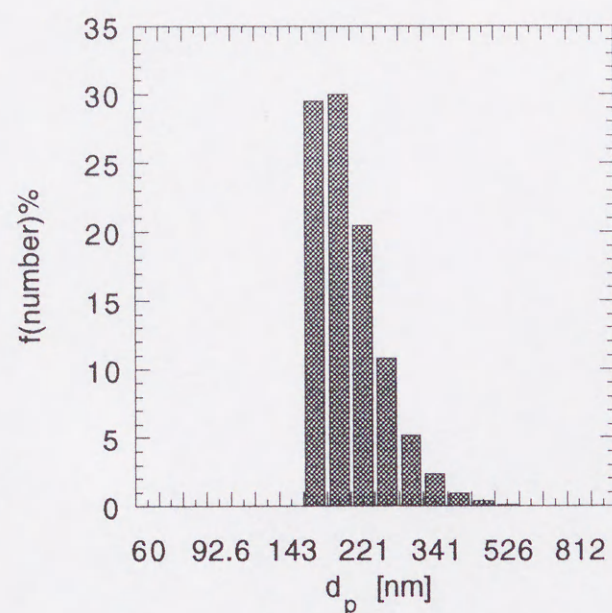


Fig. 5-11 Particle distribution of TiO_2 particle
butanol-water system, $[\text{NP-5}]=0\text{mol/dm}^3$, the other experimental
conditions are as same as Fig. 5-9.

は、従来法より微細なナノメートルオーダーの単分散性超微粒子の調製が可能であることが示された。

ところで、W/Oマイクロエマルションへの可溶化物質の分配は均一ではなく、poisson分布に従うものとされており、ここでもTTB分子の各W/Oマイクロエマルション滴への分配がPoisson分布に従うものとする、 i 個のTTB分子がW/Oマイクロエマルション滴に存在する確率 $P(i)$ は次のようになる⁸⁾[Appendix 5-1参照]。

$$P(i) = \frac{\bar{R}^i}{i!} e^{-\bar{R}} \quad (5-5)$$

ここで、 $\bar{R} = [\text{W/Oマイクロエマルション1個当たりの平均可溶化分子数}]$
 $= ([R]_t - [R]) / [M]$

但し、 $[R]_t$: 可溶化物全濃度 $[\text{mol/dm}^3]$ 、

$[R]$: W/Oマイクロエマルションに可溶化されていない可溶化物濃度

$[\text{mol/dm}^3]$ 、 $[M]$: W/Oマイクロエマルション濃度 $[\text{mol/dm}^3]$

ここでは全てのTTB分子がW/Oマイクロエマルション滴中に存在するものとする
と、 $[R]=0$ となり、 $[M]$ が求まれば $P(i)$ を算出することが可能である。ところで $[M]$ は

$$[M] = [\text{Surf}] / n \quad (5-6)$$

但し、 $[\text{Surf}]$: 界面活性剤濃度 $[\text{mol/dm}^3]$

n : W/Oマイクロエマルション1個に会合している界面活性剤分子数[-]

となり、従って n が分かればよいことになる。本研究で使用した界面活性剤NP-5に関しては、Kitahara⁹⁾やOsseo-Asare¹⁰⁾が会合分子数に関して詳細な検討を行っており、ここではKitaharaのデータを用いて、それぞれのW値(=5, 20, 30)における n を算出し、 $[\text{TTB}]=2.8 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$, $[\text{NP-5}]=0.1 \text{mol/dm}^3$ として $P(i)$ をそれぞれ求めた。W=5, 20, 30の各々の場合について得られた結果をFig. 5-12に示す。

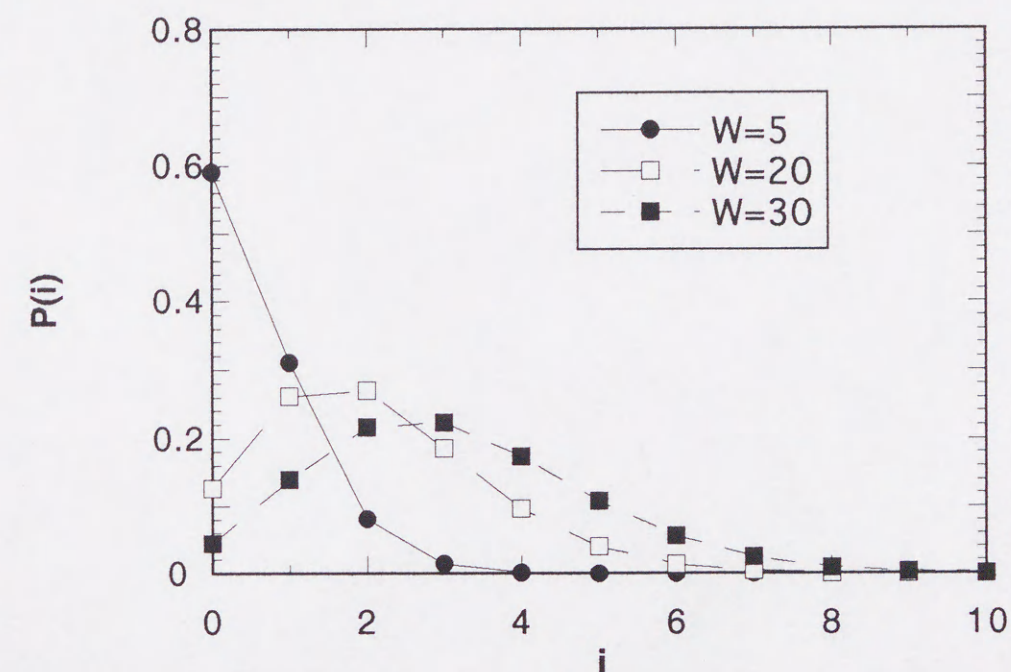


Fig. 5-12 TTB distribution to W/O microemulsion.
 $[\text{NP-5}] = 0.1\text{M}$, $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-4}\text{M}$.

ところで、Nagyらは NiCl_2 または CoCl_2 水溶液を可溶化したCTAB/1-hexanol/水からなるW/Oマイクロエマルション系に過剰の NaBH_4 水溶液を添加して Ni_2B または Co_2B 超微粒子の調製を試みているが、ここで彼らは実験結果を説明するため全W/Oマイクロエマルション (個数 N_M) 中での金属イオンの分布としてPoisson分布を仮定し、核発生に最低必要な金属イオンの数 i よりも多くの金属イオンを含むW/Oマイクロエマルション内で核発生が起こるものとし、さらにW/Oマイクロエマルション滴が再分裂する前に還元剤 NaBH_4 分子が拡散して、還元反応が起こる確率として F を用い、核の個数 N_g (=最終生成粒子個数) を次のように表している。

$$N_g = F \cdot N_M \sum_{i=1}^{\infty} P(i) \quad (5-7)$$

彼らは実測の N_g と N_M を用い、 i, F をそれぞれ未知数とし全ての実験において F がほぼ一定になるように k を選んだ結果、 $i=2$ で F がほぼ 10^{-3} オーダーで等しくなり、これ

より多くの金属イオンを含むW/Oマイクロエマルション滴中で核の発生が生じるものとし、実験結果の説明を試みている^{11,12)}。しかしながら、このモデルを本研究の系に適用した場合、明らかにWが低い値を取るほど $P(i)$ は小さくなる。つまり、核発生に必要な最低数以上のTTB分子を含むW/Oマイクロエマルションの数はWが小さいほど少なくなり、従って核発生数が減少し、むしろ生成 TiO_2 粒子径は大きくなることが予想される。本研究で得られた実験結果はこれとは逆であり、以上のモデルからは実験結果を説明することが出来ない。

ところで、W/Oマイクロエマルション内での微粒子生成に関しては、W/Oエマルションの内部水相内で生成した核がそのまま比較的速やかに油水界面近傍のレベルの大きさまで成長した後、界面近傍に存在する界面活性剤分子が粒子表面に吸着し急激に成長が抑制され、この過程が反応系内のモノマー濃度が核発生の臨界域以下に減ずるまで続いた後、各W/Oエマルションの離合集散を通じて生成粒子はモノマーの供給を受けつつ徐々に成長を続け、粒子径の揃った微粒子が形成される、という機構が最近提案されている¹³⁾。本研究で得られた、生成 TiO_2 粒子の粒径がW/Oマイクロエマルション内部水滴径に相応しているという実験結果は、粒子形成および成長がこの機構に従うとすると説明可能であると思われるが、この点に関してはさらに検討を要する。

5. 4 結言

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(NP-5)/シクロヘキサン/水から成るW/Oマイクロエマルションを用いてチタンテトラブトキシド(TTB)の加水分解による TiO_2 微粒子の調製を試みた。

ここで用いたW/Oマイクロエマルション系の場合、添加TTB濃度が $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ までは溶液の白濁等は確認されず、安定な微粒子調製が可能であった。この安定な微粒子調製を行うことが出来た $[\text{TTB}] = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ での生成微粒子の平均粒径と界面活性剤に対する水のモル比Wの関係を調べ、Wが大きくなるに従い生成粒子径も大きくなりW、すなわちW/Oマイクロエマルション内部水相滴径により生成 TiO_2 粒子径がコントロール可能であることがわかった。

本研究で示した結果はW/Oマイクロエマルション系を用いることよりナノメーターオーダーの粒径制御が可能な微粒子分散系が調整可能であることを示している。ここでは生成微粒子の粒径制御の方法としてW/Oマイクロエマルション内部水相滴径のみを用いたが、粒子生成に関係する反応の反応速度、W/Oマイクロエマルションの合一やW/Oマイクロエマルション間での可溶化物の交換、バルク油相からW/Oマイクロエマルション内への可溶化物の拡散などを考慮した粒子生成過程について詳

細な検討を行うことにより、更なる粒径制御の可能性が開かれるものと考えられる。また、これらを明らかにした上で、反応物質を高度に分散した状態で供給可能であるという本系の特徴を生かすことにより、複数の反応の組み合わせによる新規な機能性微粒子の調製も可能と思われ、今後はこのような観点からの研究により、微粒子分散系の調整法の一つとして本法が確立することを期待したい。

Appendix 5A W/Oマイクロエマルションへの可溶化物質の分布

1個のW/Oマイクロエマルションが*i*個の可溶化分子数を含む確率はPoisson分布に従うことが知られている。このことをは次のように考えられている。

今、溶液中に*q*個のW/Oマイクロエマルション、*r*個の可溶化物質がそれぞれ存在しているものとする。このとき、1個のW/Oマイクロエマルションの中に*i*個の可溶化物質が入っている確率*P(i)*は次のようにして求めることができる。

まず、*q*個のW/Oマイクロエマルションのうち1個に1個の可溶化物質が入っていく確率は1/*q*(これを*p*とおく)であり、これが*i*回続く(=*i*個可溶化物質が入る)確率は*pⁱ*となる。一方、残り(*r-i*)回は可溶化物質が入ってはいけないので、この確率は(1-*p*)^{*r-i*}となり、*i*個の可溶化物質が入る確率は*pⁱ(1-p)^{r-i}*となる。ところで、*r*個の可溶化物質のうち*i*個が入る場合、可溶化物質の入り方は*r*個のものから*i*個選ぶ組み合わせの数*C_rⁱ*になる。以上より、*P(i)*は、

$$P(i) = {}_r C_i p^i (1-p)^{r-i} = \frac{r!}{i!(r-i)!} p^i (1-p)^{r-i} \quad (5A-1)$$

ここで、 $\bar{R}=rp$ とすると、(5A-1)式は、次のようになる。

$$\begin{aligned} P(i) &= \frac{r!}{i!(r-i)!} \left(\frac{\bar{R}}{r}\right)^i \left(1 - \frac{\bar{R}}{r}\right)^{r-i} \\ &= \frac{\bar{R}^i}{i!} r(r-1)(r-2)\cdots\{r-(i-1)\} \left(\frac{1}{r}\right)^i \left(1 - \frac{\bar{R}}{r}\right)^{r-i} \left(\frac{r}{\bar{R}}\right)^{-i} \left(\frac{\bar{R}}{r}\right)^{-r+i} \\ &= \frac{\bar{R}^i}{i!} 1 \cdot \left(1 - \frac{1}{r}\right) \left(1 - \frac{2}{r}\right) \cdots \left(1 - \frac{i-1}{r}\right) \left(1 - \frac{\bar{R}}{r}\right)^{r-i} \left(\frac{r}{\bar{R}}\right)^{-i} \left(\frac{\bar{R}}{r}\right)^{-r+i} \end{aligned} \quad (5A-2)$$

*i*は数個のオーダーであるのに対して、*r, q*はそれぞれアボガドロ数個のオーダーである。従って、*i*を基準にしてみると、*r, q*=∞と考えて良い。従って、(5A-2)式は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} P(i) &= \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{\bar{R}^i}{i!} 1 \cdot \left(1 - \frac{1}{r}\right) \left(1 - \frac{2}{r}\right) \cdots \left(1 - \frac{i-1}{r}\right) \left(1 - \frac{\bar{R}}{r}\right)^{r-i} \left(\frac{r}{\bar{R}}\right)^{-i} \left(\frac{\bar{R}}{r}\right)^{-r+i} \right] \\ &= \frac{\bar{R}^i}{i!} \lim_{r \rightarrow \infty} \left(\left(1 - \frac{\bar{R}}{r}\right)^{r-i} \left(\frac{r}{\bar{R}}\right)^{-i} \right)^{-\bar{R}} \end{aligned} \quad (5A-3)$$

ここで、 $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x = e$ であるから、(5A-3)式中の $-\bar{R}/r$ を*x*とすれば、(5A-3)式から次に示す(5A-4)式を導くことができ、W/Oマイクロエマルションが*i*個の可溶化分子数をもつ確率*P(i)*はPoisson分布に従うことがわかる。

$$P(i) = \frac{\bar{R}^i}{i!} e^{-\bar{R}} \quad (5A-4)$$

ただし、 $\bar{R}=rp$

ここで、 \bar{R} の意味について考えてみると、*r*は溶液中の可溶化物個数、*p* = 1/*q*で、*q*は溶液中のW/Oマイクロエマルション個数であった。よって、 $\bar{R}=r/q$ となり、これより \bar{R} はW/Oマイクロエマルション1個当たりの平均可溶化分子数を表わしていることがわかる。さらに、体積*V*の溶液における可溶化物全濃度[*R_t*]とW/Oマイクロエマルションに可溶化されていない可溶化物濃度[*R*]およびW/Oマイクロエマルション濃度[*M*]で*r*と*q*をそれぞれ表わすと、

$$r = N_A([R]_t - [R]) \cdot V, \quad q = N_A[M] \cdot V \quad (5A-5)$$

N_A: アボガドロ数

したがって、

$$\bar{R} = r(1/q) = ([R]_t - [R]) / [M] \quad (5A-6)$$

となる。

[*R*]=0、すなわちすべての可溶化物がミセル内に可溶化されているものとして考えると、

$$\bar{R} = [R]_t / [M]$$

したがって、W/Oマイクロエマルション濃度[*M*]を求めることによりW/Oマイクロエマルション内の可溶化物分布を得ることができる。

使用記号

D	= diffusion coefficient.	[m ² / sec]
F	= proportionality factor	[-]
N_g	= the number of nuclei	[-]
N_M	= the number of W/O microemulsion	[-]
$P(i)$	= the probability to having i reactants per water core of W/O microemulsion	[-]
R	= molar ratio of H ₂ O to alkoxide.	[-]
$[R]_t$	= total concentration of reactant	[mol/dm ³]
$[R]$	= concentration of reactant not exist in W/O microemulsion	[mol/dm ³]
\bar{R}	= the average number of reactant per water core	[-]
T	= absolute temepature.	[K]
W	= molar ratio of H ₂ O to surfactant.	[-]
d	= diameter of W/O microemulsion	[nm]
d_p	= diameter of particle.	[nm] , [μm]
$f(\text{number})\%$	= frequency	[-]
k	= Boltzmann constant	[J / K]
n	= the nunber of surfactant morecule per W/O microemulsion	[-]
η	= viscosity of solvent	[kg / m·sec]
σ	= geometric standard deviation of particle size distribution	[-]

引用文献

- 1)Goklen, K. E. and T. A. Hatton: *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 831(1986)
- 2)Boutonnet, B., J. Kizling and P. Stenius: *Colloids Surf.*, **5**, 209(1982)
- 3)Eicke, H.. F. and J. Rehak:*Helv. Chim. Acta*, **59**, 2883(1976)
- 4)Zulauf, M. amd H. F. Eiche:*J. Chem. Phys.*,**83**,480(1979)
- 5)久保井亮一、森 義昭、駒沢 勲：化学工学論文集, **15**, 669(1989)
- 6)西野 宏、桑原章史、阿部正彦、荻野圭三：石油学会誌, **33**, 234(1990)
- 7)Verzaro, F., M. Bourrel and C. Chambu:"Surfactant in Solution " vol. 6, p.1137, Plemum Press(1986)
- 8)師井義清：表面, **25**, 702(1987)
- 9)Kitahara A. :*J. Phys. Chem.*, **69**, 2788(1965)
- 10)Osseo-Asare K. and F. J. Arriagada: *Colloids Surf.*, **50**, 312(1990)
- 11)Nagy, J. B., A. Gourgue and E. G. Derouane:*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 193(1983)
- 12)Ravet I., N. J. B. Nagy and E. G. Derouane:*Acta Chem. Hung.*, **119**, 155(1985)
- 13)杉山忠夫：表面, **29**, 978(1991)

第6章 総括

本論文では、エマルションを利用する分離、および反応プロセスとしてW/Oエマルションを利用した分離プロセスである乳化液膜法、および新規な反応場として近年注目されているW/Oマイクロエマルションを取り上げ、ナノメートルオーダーの微小水相を内部に有するという特質を生かした反応プロセスとして、W/Oマイクロエマルションを用いたチタンアルコキシドの加水分解による TiO_2 微粒子の調製についてそれぞれ検討を行った。

第1章では、本研究の目的を明らかにすると共に乳化液膜法、およびW/Oマイクロエマルションを用いた微粒子調製法に関する既往の研究を紹介した。

第2章では、黒鉛からのガリウム、インジウムの回収プロセスからの回収プロセスを対象とした乳化液膜法の膜透過機構などの考察に必要な情報を得る目的で、実プロセスにおける多量共存物質であるアルミニウムイオンがガリウムの抽出反応、および抽出反応速度について検討を行い、その結果ガリウムの抽出平衡においてガリウムはアルミニウムとの共抽出によりガリウムが単独に存在する場合に比べ分配率が增大することを明らかにし、混合金属錯体の化学種と抽出平衡定数を導出した。またガリウムの正抽出速度においてはアルミニウムイオンが水や硫酸イオンの活量を減じることによりガリウムの正抽出速度が増加することを明らかにした。

第3章では、第2章で対象にした乳化液膜法において、外水相の希釈によりガリウムの抽残率が減少する現象に対し、液膜透過機構の解明を通じて説明することを試みた。その際必要となるガリウムの抽出平衡と抽出速度について実験的な検討を行った。乳化液膜法における初期ガリウム透過流束と水相全イオン濃度の関係について検討を行い、原料溶液が希釈されてもガリウムの初期透過流束値に変化がないことより上記の現象が生じることがわかった。さらに液膜透過の律速段階として油膜内拡散律速、もしくは正抽出側反応律を仮定して得られたガリウムの初期透過流束値が、実験値とよく一致することを示し、本研究の系におけるガリウム透過の律速段階がこの過程であることを明らかにした。

第4章では乳化液膜法における最終工程であるW/Oエマルションの解乳化プロセスに関して、安定な電氣的解乳化プロセスの構築を目標として、交流高電圧印加解

乳化装置によるW/Oエマルションの連続式解乳化について検討を行った。

装置内に投入したW/Oエマルションの攪拌や、槽内壁にステンレス円筒網を設置し、装置内電場形状を変えることによる解乳化効率の変化について実験的に検討を行い、その結果、60r.p.mから80r.p.mでエマルション相を攪拌すること、及び攪拌槽外壁にステンレス円筒網を設置することにより、エマルションの最大処理量の増加がはかれることが分かった。

接地側電極として円筒型電極を用いた場合、円筒直径が大きいほど、最大処理量が増大し、これは解乳化槽内の有効解乳化装置体積の増大により説明できることが分かった。また、印加側電極に平板型電極を用いた場合についても同様の結果が得られ、本章の実験結果は有効解乳化体積の増大により説明できることが分かった。

第5章では、チタンアルコキシドの加水分解によるチタニア微粒子の調製の反応場としてW/Oマイクロエマルションを適用することについて検討を行った。非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのシクロヘキサン溶液に水を可溶化させたものをW/Oマイクロエマルション系とし、この溶液にチタンテトラブトキシド(TTB)のシクロヘキサン溶液を添加することによりチタニア微粒子の調製を試み、安定な微粒子調製条件および、W/Oマイクロエマルションの特質を利用した粒子調製として、界面活性剤と可溶化水のモル比を調節し、W/Oマイクロエマルション内部水滴径を変化させた場合の生成 TiO_2 粒子の粒径について検討し、W/Oマイクロエマルション内部水滴径の大きさをコントロールすることによる生成 TiO_2 微粒子の粒径制御が可能であることを示した。

以上、本研究ではエマルションを用いた分離プロセス、および反応プロセスとしてW/Oエマルションを利用した分離プロセスである乳化液膜法、および新規な反応場として近年注目されているW/Oマイクロエマルションを取り上げ、検討を行った。

乳化液膜法は、その原理が考案されてから20年近くが経過し、実プラントも建設され、現在、まさに実用化の段階に来ていると言える。特に本論文で検討した硫酸性溶液からの金属抽出のように抽出反応を阻害する物質が存在している場合、これまでは回収率や反応速度といった点から液液抽出法での回収が困難とみなされてきた。しかし、接触界面積が非常に大きいという乳化液膜の特徴を生かし、さらには溶液化学、界面化学などの知見を加えることにより、これまで省みられなかった対象物質の稀薄溶液あるいは廃液からの分離・回収も可能になるものと思われる。また、W/Oマイクロエマルションを利用した微粒子調製法に関しては、高度に分散した微小水相を内部に有するというW/Oマイクロエマルションの特質を発揮すること

により、従来では調製困難であった超微粒子分散系が調製可能となることが示されている。本法に関しては、最適なW/Oマイクロエマルション系の設計に必要な界面活性剤と生成粒子の相互作用、ウォータープール内での水分子の挙動、W/Oマイクロエマルション内での粒子生成機構等の解明により、従来の反応晶析法との差異が明白になることで、本法の特徴を生かした新規な機能を有する微粒子、および微粒子分散系の調製が行えるであろう。今後はこのような観点からの研究の進展によって、本法が微粒子調製法の一つとして確立されることを望みたい。

謝辞

本研究を行うに当たり終始多大なご指導並びにご鞭撻を頂きました宝沢光紀教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を行うに当たり、貴重なご助言と暖かい励ましを頂いた只木楨力教授、鈴木 睦教授に厚く御礼申し上げます。

研究を進めるに当たり、終始適切な指示とご意見を頂いた塚田隆夫助教授に深く感謝いたします。

また、来仙の折りに、貴重なご意見を頂いた九州大学機能材料研究所今石宣之教授に厚く御礼申し上げます。

また、修士終了時まで、実験等に関し指導を頂き、仙台を離れた後も来仙の折りに貴重なご助言を頂いた東京理科大学庄野 厚助手に厚く御礼申し上げます。

DLSの使用に際し、貴重な時間を頂きご指導下さいました、東北大学反応化学研究所中西八郎教授、岡田修司助手、並びに中西研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を行うに当たりご協力頂いた、倉重武志君、太田黒潤君、大野慶司君に深く感謝いたします。

実験装置の制作に当たりご尽力頂いた東北大学反応化学研究所の機械工場、およびガラス工場の皆様に深く感謝いたします。

最後に、本論文の作成に当たっては宝沢研究室の皆様に多大なご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

